

*Entwicklung hochfester Gläser aus dem
 $\text{CaO}-(\text{MgO-})\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-System}$
für die Verstärkung von Kompositmaterialien*

Untersuchung ausgewählter mechanischer und thermischer Eigenschaften

Dissertation

(kumulativ)

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieurin

(Dr. Ing.)



vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Ing. Ulrike Veit
geboren am 15.01.1984 in Jena

Gutachter:

1.
2.
3. (.....)

Tag der Verteidigung:

Ein hoher Anblick ist es, wenn plötzlich
Aus Sand und hässlichen Stoffe,
Ersehnt und doch niemals
Mit Bestimmtheit gewusst,
Das große, vielfarbige Glänzen aufzuckt,
Dem Meister zur Freude
Und jedem Beschauer

Lion Feuchtwanger

KURZFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Möglichkeiten aufzuzeigen, die Eigenschaften von hochfesten Verstärkungsgläsern zur Anwendung in Kompositmaterialien wie glasfaserverstärkten Kunststoffen zu verbessern. Um Materialeigenschaften zu optimieren, wird die genaue Kenntnis der Zusammenhänge zwischen den verwendeten Oxide und deren Einfluss auf die wichtigen Glaseigenschaften benötigt. Heutzutage ist das Hauptziel der Forschung und Entwicklung, die Materialeigenschaften unter Berücksichtigung der Produktionskosten zu optimieren. Es müssen oft Kompromisse zwischen der Qualität und den Faktoren Produktionseffizienz und –kosten gefunden werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hochfesten Glaszusammensetzungen sollte der Elastizitätsmodul möglichst hoch sein, ohne die Produktionstemperaturen aufgrund der Komponentenauswahl zu sehr zu erhöhen. Weiterhin müssen die Fasergläser korrosions-resistent gegenüber Wasser sein.

Die Berechnung von Kennwerten aus der Glaszusammensetzung ist meist (für mindestens eine Eigenschaft) nicht möglich. Wenn einzelne Oxidkonzentrationen der Zusammensetzungen außerhalb der festgelegten Anwendungsbereiche theoretischer oder empirischer Modelle liegen, dann sind sie nicht anwendbar. Häufig ist bei fast allen Zusammensetzungen nur eine Eigenschaft untersucht bzw. der Öffentlichkeit zugänglich gemacht worden. Ferner widersprechen sich die Literaturwerte sogar teilweise. Daher sind die veröffentlichten Daten entweder nicht ausreichend oder nicht glaubwürdig. Eine Auswahl geeigneter Faserglaszusammensetzungen aus der Literatur ist daher nicht möglich.

Aus diesem Grund wurden 50 Gläser im quaternären $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glassystem (CMAS) und im ternären $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System (CAS) ausgewählt. Wegen der preisgünstigen Rohstoffe, ihrer hohen Korrosionsresistenz und den hohen mechanischen Eigenschaften lohnen sich diese Zusammensetzungen besonders.

Um die Vielzahl der Möglichkeiten eingrenzen zu können, sind in dieser Arbeit die Dichte, der Elastizitätsmodul, die Liquidustemperatur T_{Li} und die Faserziehtemperatur T_3 bestimmt worden. Damit kann eine Vorauswahl zur Eignung einer Glaszusammensetzung als Verstärkungsfaser stattfinden, auf denen genauere Untersuchungen aufbauen können. Die Dichtemessung erfolgte mithilfe der Archimedes-Methode und der Pyknometer-Methode, die Bestimmung des Elastizitätsmoduls mittels Ultraschall. Der Gradientenofen und das Rotationsviskosimeter wurden genutzt, um die Liquidus- bzw die Faserziehtemperatur bei der

Viskosität von 10^3 dPa*s zu bestimmen. Die Ergebnisse aller Methoden sind reproduzierbar. Die Werte von Gläsern mit gleichartigen Zusammensetzungen zeigten vergleichbare Resultate innerhalb der Fehlergrenzen. Durch XRF-Analysen von jeder Glaszusammensetzung können exakte Schlussfolgerungen zwischen den Zusammensetzungsänderungen und den daraus resultierenden Eigenschaftsänderungen gewährleistet werden.

21 Gläser mit Zusammensetzungen zwischen 63,4 und 67,4 mol% SiO_2 , 22,8 und 28,1 mol% CaO und 8,1 und 10,3 mol% Al_2O_3 nahe des Eutektikums des CAS-Systems wurden geschmolzen. Weiterhin wurden 28 quaternäre CMAS-Gläser mit 58,6 bis 64,6 mol% SiO_2 , 23,5 bis 27,9 mol% CaO , 7,8 bis 9,8 mol% Al_2O_3 und 2,1 bis 6,1 mol% MgO hergestellt. Diese Bereiche sind wegen der niedrigen Liquidustemperaturen interessant, welche in diesen Regionen unterhalb von 1300 °C liegen.

Die **Dichten** der CAS-Gläser liegen zwischen 2,599 und $2,667 \pm 0,01$ g/cm³, die der CMAS-Gläser zwischen 2,631 und $2,700 \pm 0,005$ g/cm³ (Weitere Informationen finden sich in den Publikationen 1 und 3). Es stellte sich heraus, dass die relativ kleinen Zusammensetzungsänderungen die Dichte kaum beeinflussen. Trotzdem sind die Effekte größer als der theoretisch maximal mögliche Methodenfehler. Die Dichte hängt vor allem vom CaO -Gehalt ab, bei fallendem CaO -Anteil sinkt sie. Dagegen resultieren steigende SiO_2 -Konzentrationen in geringeren Dichtewerten. Die Erhöhung vom Al_2O_3 -Anteil hat unterschiedliche Folgen. Beim CAS-System zeigen sich keine Auswirkungen, im quaternären System führt eine Substitution von SiO_2 durch Al_2O_3 zu steigenden Dichten. Aus dem Ersatz von SiO_2 durch MgO ergeben sich ebenfalls höhere Dichte-Werte, weil der Netzwerkandler in die Lücken des Glasnetzwerkes integriert und hierdurch die Packungsdichte erhöht wird. Die Substitution von CaO durch MgO senkt die Dichte, was mit der höheren Molaren Masse des Calciumions erklärt werden kann.

Die **E-Moduli** der CAS-Gläser variieren zwischen 84 und $87 \pm 1,5$ GPa (siehe Publikation 1, die der CMAS-Glasserie sind mit Werten zwischen 87,0 und $90,4 \pm 0,8$ GPa (beschrieben in Publikation 4) etwa 3 GPa höher. Die Unterschiede sind wesentlich geringer als erwartet. Der Anstieg kann auf die Zugabe von MgO zurückgeführt werden. Wegen der geringen Wertevariation und des großen Fehlers von $\pm 1,5$ GPa konnte kein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Sauerstoffbrückenbindungen und dem E-Modul im CAS-System gezeigt werden. Im CMAS-System ist allerdings eine Erhöhung des E-Moduls mit steigender Zahl der Sauerstoffbrückenbindungen aufgetreten. Es besteht daher eine Abhängigkeit zwischen dem Widerstand gegen elastische Verformung und dem Anteil der Netzwerkandler in der Glaszusammensetzung. Wenn die Zahl der Netzwerkandler steigt, erhöht sich der E-Modul wegen der erhöhten Packungsdichte. Gleichzeitig sinkt die Netzwerkkonnektivität aufgrund der

höheren Zahl der Sauerstofftrennstellen. Obwohl dadurch das Netzwerk destabilisiert wird und der Widerstand gegen Verformung abnimmt, ist der Einfluss der steigenden Packungsdichte größer.

Bei den CAS – Gläsern führt die Variation der Zusammensetzung um maximal 5 mol% je Oxid zu **Faserziehtemperaturen (T_3)** zwischen 1263 und 1363 °C (Publikation 2). In der CMAS – Reihe nimmt T_3 aufgrund der Veränderungen von maximal 4 mol% Werte zwischen 1237 bis 1327 °C an (Publikation 5). Alle Kurven zeigen den gleichen Verlauf im Viskositätsbereich zwischen $10^{2.5}$ und 10^3 dPa*s. Daraus folgt eine Spanne der Verarbeitungstemperatur von über 50 K für alle Gläser. Auch bei dieser Eigenschaft verursacht der Netzwerkwandler Calciumoxid die größten Veränderungen. Wenn SiO_2 durch Al_2O_3 ersetzt wird, sinkt die Viskosität wegen der niedrigeren Bindungsenergien der Aluminiumionen. Die Zugabe von MgO zur Glaszusammensetzung sorgt aufgrund der höheren Zahl der Sauerstofftrennstellen zu einer Senkung der Viskosität bei der Faserziehtemperatur.

Die **Liquidustemperaturen T_{Liq}** der CAS-Gläser sind mit Werten zwischen 1158 und 1214 °C (siehe Publikation 2) etwa 30 K höher als die der CMAS-Gläser mit 1138 und 1192 °C (Publikation 5). Die CMAS-Gläser weisen unerwartet niedrige T_{Liq} auf, obwohl der untersuchte Bereich nicht direkt bei der eutektischen Zusammensetzung liegt. Die niedrigste ermittelte Liquidustemperatur von 1157 °C unterschreitet bei einer Zusammensetzung von 61,97 ma% SiO_2 , 23,19 ma% CaO , und 14,83 ma% Al_2O_3 (64,86 mol% SiO_2 , 26,00 mol% CaO und 9,15 mol% Al_2O_3) die in der Literatur genannte Liquidustemperatur der eutektischen Zusammensetzung von 1170 °C.

Auffallend für beide Versuchsreihen sind die geringeren Variationen der Liquidustemperaturen im Vergleich zu denen der Faserziehtemperaturen. Die Erwartung, dass die Änderungen der Oxidkonzentrationen in den Fasergläsern aufgrund der Nähe zu den Eutektika die größten Variationen bei der Liquidustemperatur hervorrufen würden, wurde nicht erfüllt.

Alle Gläser erfüllen die Sicherheitsanforderungen an einen Mindestabstand ΔT von 50 K zwischen Liquidus- und Faserziehtemperatur. Alle Glasschmelzen können für die Produktion von Verstärkungsfasern verwendet werden. Ein ΔT zwischen 50 und 85 K wäre ein guter Kompromiss zwischen den Energiekosten und der Prozesssicherheit.

Zusammenfassend ist einzuschätzen, daß sich die CMAS-Gläser besser zur Verwendung als Verstärkungsglas eignen als die CAS-Gläser. Ihre E-Moduli sind höher und die Liquidus- und Faserziehtemperaturen niedriger als die der CAS-Gläser. Die Zugabe von CaO (und MgO) ist wegen der optimierenden Auswirkungen auf E-Modul und Faserziehtemperaturen von Vorteil.

Der Ersatz von SiO_2 durch Al_2O_3 erhöht den E-Modul und senkt T_3 , solange die Zusammensetzungen per-alkalisch sind.

Auf der Basis der vorliegenden Daten und ohne weitere Untersuchungen sind Gläser mit 60,9 mol% SiO_2 , 25,9 mol% CaO , 9,2 mol% Al_2O_3 und 4,0 mol% MgO oder mit 61,4 mol% SiO_2 , 25,8 mol% CaO , 8,7 mol% Al_2O_3 , and 4,1 mol% MgO gute Ausgangspunkte für die weiterführende Entwicklung einer hochfesten Glasfaserzusammensetzung. Beide weisen E-Moduli über 88 GPa auf, was nur 2 GPa niedriger ist als der im Rahmen dieser Arbeit höchste gemessene Wert. Die T_3 bei etwa 1270 °C und die T_{Liq} , welche niedriger als 1155 °C sind, führen zu einem Sicherheitsabstand von mehr als 100 K. Die Liquidustemperaturen dieser beiden Zusammensetzungen überschreiten die niedrigste ermittelte Liquidustemperatur gerade mal um 20 K.

Weiterhin ist eine alternative Methode zur Bestimmung der Liquidustemperatur von schwer kristallisierenden Zusammensetzungen mittels Differenz-Thermoanalyse getestet worden. Die Methode, welche bereits gute Ergebnisse in binären System aufzeigen konnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf 17 Multikomponenten-Gläser im $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System angewandt (siehe Publikation 6). Diese sind nach einer notwendigen Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb von T_{Liq} in der Differenz-Thermoanalyse mit 2 K min^{-1} wieder aufgeschmolzen worden. Die mit zwei verschiedenen Gradientenöfen (nach ASTM-Standard C829-81) bestimmten Liquidustemperaturen dienten als Vergleichswerte für die Offsets der Schmelzreaktionen. Die Ergebnisse der beiden Gradientenöfen unterscheiden sich zum Teil sehr stark voneinander. Die Schmelz-Offsets jedes Glases stimmen mit mindestens einer der beiden ermittelten Liquidustemperaturen überein. Sie weichen meist weniger als 10 K ab.

Mehr als eine Schmelzreaktion ist in den Schmelzkurven sichtbar. Dies ist aber kein direkter Nachweis für die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Kristallphasen.

Auch wenn die gewählte Kristallisationstemperatur nicht nah genug an der gewählten Liquidustemperatur war, kann der gemessene Offset der Schmelzreaktion ausgewertet werden und gibt eine recht genaue Indikation der Liquidustemperatur.

Wegen der geringen Probengröße, der Möglichkeit mehrere Proben gleichzeitig zu kristallisieren und der kurzen Dauer der eigentlichen Messzeit ist diese alternative Methode eine wertvolle Möglichkeit zur Bestimmung der Liquidustemperaturen, auch von Multikomponentengläsern. Außerdem ist diese Art der Bestimmung wesentlich objektiver, da menschliche Fehler bei der Handhabung und Interpretation der Ergebnisse durch die computergestützte Auswertung minimiert werden.

ABSTRACT

The design of new high strength fibre glasses requires a deep understanding of the influence of particular oxides on the key properties of the final product. These days, it is important to develop materials with the best attainable properties at the lowest possible costs. The potential trade-offs between quality and production efficiency and costs have to be optimized. In the case of high strength fibre glasses the Young's modulus is supposed to be as high as possible without raising the production temperatures too much. Furthermore, the glass composition should be resistant to water corrosion. Hence, the influence of the oxides on the different properties is of special interest in this thesis.

Simulation models are mostly inconvenient, because the glass compositions of interest are out of the range of their applicability. This is due to the fact that they should not contain any alkali oxides. Additionally, thermodynamic data are often unavailable or just one property was evaluated. Moreover the literature values of properties sometimes contradict each other.

Altogether, around 50 glasses in the quaternary glass-forming system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂-system (CMAS) and in the ternary CaO–Al₂O₃–SiO₂-system (CAS) have been studied. These glass-forming systems were chosen because of their inexpensive raw materials, their high corrosion resistance, and their good mechanical properties.

The composition of each glass sample was studied by X-ray fluorescence to ensure correct comparison of the composition and its influence on the physical and thermal property values.

As a first screening for testing the suitability as a high strength glass fibre composition density, Young's modulus, liquidus temperature T_{Liq} and fibre-drawing temperature T_3 of each glass were evaluated. Density was measured via Archimedes and pycnometer method and Young's modulus via the ultrasonic method. The gradient furnace was used to assess the liquidus temperatures and rotation viscometry was performed to determine the temperature at which the viscosity of the glass is 10^3 dPa*s. The results of all methods are reproducible; the value of glasses with similar compositions showed comparable results within the margin of error.

21 glasses with compositions around the eutectic composition of the CAS-system between 63.4 and 67.4 mol% SiO₂, 22.8 and 28.1 mol% CaO, and 8.1 to 10.3 mol% Al₂O₃ were melted from pure raw materials. Furthermore 28 glasses near a eutectic of the CMAS- system with compositions between 58.6 and 64.6 mol% SiO₂, 23.5 and 27.9 mol% CaO, 7.8 and 9.8 mol% Al₂O₃, and 2.1 and 6.1 mol% MgO have been prepared. This glass composition range was chosen because of its low liquidus temperatures, which are below 1300°C.

The CAS-glasses showed bulk **densities** between 2.599 and 2.667 ± 0.01 g/cm³ and the CMAS-glasses values varied between 2.631 and 2.700 ± 0.005 g/cm³ (more information in publication 1 and 3, respectively). The comparatively small variations of the different compositions did not have a great effect on the density, although significantly larger than the estimated errors. CaO showed the biggest influence of all oxides within the compositions; decreasing the CaO-concentration resulted in a decrease of the density in both glass series. A decreasing SiO₂-concentration led to higher densities in both series. Al₂O₃ shows different effects in both glass series: In the CAS-system, the density was not affected by a differing Al₂O₃ – concentration, whereas the substitution of SiO₂ by Al₂O₃ in the CMAS-system increased the density. An exchange of SiO₂ by MgO resulted in an increasing density, because the network modifier is built into the cavities within the network structure. A substitution of CaO by MgO leads to a lower density which can be explained by the higher molecular mass of calcium.

The measured **Young's moduli** of the CAS-glasses were between 84 and 87 ± 1.5 GPa (see publication 1). The Young's moduli of the CMAS-glasses were around 3 GPa higher with values between 87 and 90.5 ± 0.8 GPa (described in publication 4). The addition of MgO as network modifier increased the Young's modulus. Although there was no correlation between the number of bridging oxygens and the Young's modulus within the CAS-system, whereas the Young's moduli of the CMAS-glasses increased with decreasing number of bridging oxygen. Hence, the Young's modulus is strongly affected by the concentration of network modifiers. If the concentration of network modifiers is raised, Young's modulus increases. Simultaneously the resulting network depolymerization is also increasing. Hence, the network rigidity is decreasing. But the increasing packing density if more network modifiers were added to the compositions led to a higher resistance against deformation. Hence, a rise of the Young's moduli was noted, even though the network structure is less polymerized.

The **fibre forming temperature** T_3 varied between 1263 and 1363 °C for the tested CAS-glasses and between 1237 and 1327 ± 6 °C for the CMAS-series (see publications 2 and 5). All glasses showed similar curve characteristics between 10^3 and $10^{2.5}$ dPa*s, this results in a possible forming temperature range of more than 50 K for all glasses. The network modifier calcium oxide (again) displayed the greatest influence on viscosity, overlapping the effect of the second network modifier MgO. Substitution of SiO₂ by Al₂O₃ resulted in a decreasing viscosity due to the lower bonding of the aluminium ions.

The **liquidus temperatures** T_{Liq} of the CAS-glasses were between 1157 and 1214 °C (see publication 2). The T_{Liq} of the CMAS-glasses more different than the reported eutectic composition - with a T_{Liq} of 1130 °C - are unexpectedly low with values ranging between 1138 and 1192 °C (publication 5). A lower CAS-eutectic composition than reported previously was

found to be at 61.97 wt% SiO₂, 23.19 wt% CaO, and 14.83 wt% Al₂O₃ (64.86 mol% SiO₂, 26.00 mol% CaO und 9.15 mol% Al₂O₃) with a liquidus temperature of 1157 °C.

It was found that the small composition changes had a larger effect on the viscosity than on the crystallisation temperature. It was expected, that T_{Liq} would be effected more than the other properties due to the fact that the glasses are close to the eutectic compositions.

All glass compositions meet the safety requirements of a minimum $\Delta T = 50$ K between the liquidus temperature and the forming temperature. They are therefore suitable as reinforcement fibres. The trade-off between production safety and energy costs leads to a ΔT between 50 and 85 K.

It can be concluded, that one of the CMAS-glasses is the most suitable to be closely investigated for the use as a high strength fibre-glass. The inclusion of MgO into the glass composition resulted in higher Young's moduli, lower liquidus and forming temperatures in comparison to the CAS-glasses. It is important to add CaO to the composition because it optimizes Young's modulus as well as the forming temperature. Moreover the inclusion of Al₂O₃ is very good. As long as the composition is per-alkaline, it increases the Young's modulus and decreases the forming temperature if SiO₂ is substituted by Al₂O₃.

Without further investigations one of the following two glasses should be chosen. Either the composition with 60.9 mol% SiO₂, 25.9 mol% CaO, 9.2 mol% Al₂O₃, and 4.0 mol% MgO or the glass with 61.4 mol% SiO₂, 25.8 mol% CaO, 8.7 mol% Al₂O₃, and 4.1 mol% MgO. Both have Young's moduli above 88 GPa, which is only 2 GPa lower than the highest measured value. The forming temperatures around 1270 °C and liquidus temperatures lower than 1155 °C result in a high ΔT of more than 120 K, guaranteeing a very smooth production process. The liquidus temperatures are only less than 20 K higher than the lowest measured value of 1138 °C.

Moreover, the possibility of using differential thermal analysis (DTA) for assessing the liquidus temperatures of good glass forming glass systems has been investigated within CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂-system (see publication 6). The method showed good applicability in binary systems and was tested with multicomponent glass systems in this work. Seventeen slowly crystallizing glass compositions were melted and pre-crystallized in a two-step heating programme. Since fibre glasses are supposed to be reluctant to crystallize, a prior heat treatment was necessary to induce crystallization. Then, they were re-heated in the DTA with a rate of 2 K min⁻¹ and their melting offsets were then compared with the liquidus temperatures. The liquidus temperatures were also obtained using two different tube gradient furnaces (following the ASTM standard procedure C 829-81). The data determined with the gradient furnaces vary

strongly. The DTA-values are comparable at least to one of the gradient furnace results and differ mostly by less than 10 K.

More than one melting reaction is visible in the DTA profiles. This is no direct indication of the number of the present crystal phases.

Even if the chosen temperature of the preceding crystallization is not close to the expected liquidus temperature, the offset of the melting reaction and hence the highest endpoint temperature attributed to the melting of the primary phase can still be assessed.

Because of the small amount of glass needed, the possibility of simultaneous crystallization pre-treatment of different compositions, and the speed of the DTA-measurement itself, this technique may be a valuable option to estimate the liquidus temperatures of complex multicomponent glasses. Nevertheless, the DTA method is more reliable, because human errors are minimized due to the computer aided evaluation.

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung	II
Abstract	VI
Inhaltsverzeichnis	X
1 Motivation	1
2 Grundlagen	4
2.1 Vorbetrachtungen	4
2.1.1 Festigkeit	4
2.1.2 Arten von Glasfaserzusammensetzungen	6
2.1.3 Chemische Beständigkeit	8
2.2 Entwicklung einer neuen Verstärkungsglas-Glaszusammensetzung	9
2.2.1 Physikalische Eigenschaften	10
2.2.2 Thermische Eigenschaften	12
2.2.3 Anforderungen an das Glassystem	15
2.3 Methoden: Bestimmung der Liquidustemperatur mittels Gradientenofen	22
2.3.1 Funktionsweise des Gradientenofens	22
2.3.2 Probleme bei der Bestimmung der Liquidustemperatur	23
3 Publikationen	26
3.1 U. Veit, C. Rüssel: <i>Density and Young's Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂-system</i> . Ceramics International, 42.5 (2016) 5810-5822	27
3.2 U. Veit, Y. Houet, D. Laurent, C. Rüssel: <i>Viscosity and Liquidus Temperature of Ternary Glasses Close to the Eutectic Composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ System</i> . International Journal of Applied Glass Science, 7.3 (2016) 295–309.	40
3.3 U. Veit, C. Rüssel: <i>Density of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂-system—modeling vs measurement</i> . International Journal of Applied Glass Science, 8.3 (2017) 301-312	57
3.4 U. Veit, C. Rüssel: <i>Elastic properties of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ system: modelling versus measurement</i> . Journal of Materials Science, 52.13 (2017) 159-8175	70
3.5 U. Veit, C. Rüssel: <i>Viscosity and liquidus temperature of quaternary glasses close to an eutectic composition in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system</i> . Journal of Materials Science, 52.13 (2017) 8280-8292	88
3.6 U. Veit, Y. Houet, D. Laurent, C. Rüssel: <i>Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis</i> . Thermochemica Acta, 618 (2015) 1-15	102

4	Diskussion	107
4.1	Entwicklung einer neuen Verstärkungsglas-Zusammensetzung.....	107
4.1.1	Physikalische Eigenschaften	107
4.1.2	Thermische Eigenschaften	116
4.2	Zusammenfassung:	127
4.2.1	AUSWAHL DES GLASSYSTEMS.....	130
4.3	Vergleich von Schmelz- und Liquidustemperaturen von CMAS-Gläsern:	132
	Literaturverzeichnis	i
	Abkürzungsverzeichnis.....	vi
	Abbildungsverzeichnis	vii
	Tabellenverzeichnis	viii
	Akademischer Lebenslauf	ix
	Publikationen	x
	Danksagung.....	xi

1 MOTIVATION

Ein Hauptziel der Materialwissenschaften ist die Weiterentwicklung und Verbesserung der Eigenschaften von Werkstoffen und Materialien.

So bieten vor allem Komposite viele Möglichkeiten der Optimierung. Diese Werkstoffe bestehen aus einem Verbund von mindestens zwei Komponenten aus gleichen oder verschiedenen Materialgruppen, wodurch mit geschickten Kombinationen Synergieeffekte der Eigenschaften unterschiedlicher Einzelmaterialien ausgenutzt werden können [1, 2]. Deshalb sind Komposite mikroskopisch heterogene, aber makroskopisch homogene Werkstoffe, die durch mechanisches und/oder thermisches Fügen zusammengesetzt sind [2].

Werden Bauteile und Maschinen aus Kompositen hergestellt, um die Vorteile der jeweils verwendeten Bestandteile nutzen zu können, müssen sowohl der Verbundwerkstoff als auch dessen Einzelmaterialien den jeweiligen Anforderungen bezüglich Funktionsfähigkeit, Zuverlässigkeit und Einsatzdauer standhalten.

Wenn zum Beispiel die Festigkeit von Kompositmaterialien maximiert werden soll, ist ein faserverstärkter Verbundwerkstoff das Material der Wahl [1]. In der heutigen Zeit bestehen Verstärkungsfasern im Wesentlichen aus Glasfasern, Aramidfasern, Kohlenstofffasern oder Naturfasern. Sie besitzen eine geringe Dichte und geben den zu verstärkenden Kunststoffen hohe Festigkeit und Steifigkeit [3], was ihnen, bezogen auf ihre Dichte, ein hohes Leistungsniveau gibt. Dazu kommt, dass die Rohstoffe gut verfügbar und preisgünstig sind und demzufolge die zu erwartenden Bauteilkosten unter denen der Bauteile aus Konkurrenz-Werkstoffen liegen [4].

Etwa 90 % aller 2013 produzierten Komposite waren glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) [3]. Die Glasfasern werden hierbei in die Polymermatrix integriert, ohne die Flexibilität des Polymers grundlegend zu beeinträchtigen. Die Matrix fixiert die Fasern und dient gleichzeitig dem Schutz dieser gegen äußere Einflüsse. Die Grenzfläche zwischen der Matrix und den Fasern bewirkt, dass die Last von der Matrix in die tragenden Fasern eingeleitet wird [5].

Höchste mechanische Eigenschaften werden möglich, wenn die Fasern endlos und unidirektional eingebracht werden. Verringerungen sind zu erwarten, wenn die Fasern endlich und isotrop vorliegen. Aber sogar kurze Fasern mit 1 mm Faserlänge sind in der Lage,

Thermoplast-Teile noch zu verstärken. Durch Variation der Faserart und -anordnung können GFK somit je nach Beanspruchung maßgeschneidert werden [3].

Gewebe oder Matten aus Glasfasern verstärken das Basismaterial der Leiterplatten in der Elektroindustrie und Behälterwerkstoffe im Güterverkehr.

Außerdem können sie als Endlosfasern in Zahnriemen oder als Stapelfasern in Flugzeugteilen oder in Windenergieanlagen deren Festigkeit erhöhen.

Durch weitere Optimierung der Glaszusammensetzung sind Festigkeiten im Bereich der Carbonfasern möglich. [1].

Aber auch in Beton werden alkaliresistente „AR- Glasfasern“ eingebettet und verbessern dessen Gebrauchseigenschaften deutlich, weil sie die Festigkeit erhöhen und Rissbildung verhindern [6, 7].

Die Funktionalität und daraus folgend auch die Einsatzdauer kann allerdings durch zahlreiche Umwelteinflüsse teilweise oder vollständig beeinträchtigt werden. Diese verursachen zum Beispiel Korrosion. Auch Glas, das als weitgehend chemisch beständig gilt, erleidet durch Wassereinwirkungen korrosionsbedingte Schäden [8].

So sind zum Beispiel Windradflügel und Zahnriemen von Kraftfahrzeugen ständig Wettereinflüssen beziehungsweise dem Kondenswasser des Motors ausgesetzt. Die Glasfasern der Verbundwerkstoffe werden demzufolge angegriffen; die Festigkeit kann beeinträchtigt werden.

Um diesen Beanspruchungen standzuhalten, sind deshalb chemisch beständige Glaszusammensetzungen zu entwickeln, die gleichzeitig den Festigkeitsansprüchen genügen. Bei der Auswahl eines geeigneten Materials für eine bestimmte Anwendung müssen also immer mehrere Kenngrößen betrachtet und weiter verbessert werden.

In Gegenwart und Zukunft sind bei der Entwicklung innovativer Materialien und Produkte nicht mehr nur die bestmöglichen Eigenschaften und die höchste Produktqualität die angestrebten Ziele; Aspekte wie Produktherstellungskosten, Ressourceneffizienz und Umweltrelevanz sind inzwischen genauso bedeutend für die Wettbewerbsfähigkeit.

Die Erhaltung dieser erfordert häufig die Verwendung preiswerterer Rohstoffe, das Absenken von Verarbeitungstemperaturen und andere kostensenkende Maßnahmen. Dies kann zu Einschränkungen der ursprünglich anvisierten Produkteigenschaften oder Qualitätseinbußen führen. Die Ausgewogenheit zwischen den Produktanforderungen, Verarbeitungs- und

Herstellungskosten ist demzufolge ein wesentlicher Gesichtspunkt der modernen Materialforschung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Glaszusammensetzungen für glasfaserverstärkte Kunststoffe untersucht werden, welche die angestrebten Anforderungen an die Eigenschaften auch bei günstigen Produktionskosten erfüllen.

2 GRUNDLAGEN

2.1 VORBETRACHTUNGEN

2.1.1 FESTIGKEIT

Glas ist eines der ältesten bekannten von Menschenhand gefertigten Materialien. Dabei war die geringe real gemessene Festigkeit im Gegensatz zur theoretisch möglichen schon immer ein limitierender Faktor für einen noch breiteren Einsatz als Werkstoff.

Die theoretische Festigkeit von Glas – der Widerstand gegen Bruch – wurde von Orowan im Jahr 1949 erstmals aus den Bindungsstärken des Glasnetzwerkes mit Werten zwischen 11 und 16 GPa - für Siliciumdioxid sogar mit rund 30 GPa - berechnet. [9-12]:

$$\sigma = \left[\frac{\gamma_f E}{a_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

In der von ihm genutzten Formel (1) sind σ die theoretische Festigkeit, γ_f die Oberflächenenergie, a_0 der interatomare Abstand und E der Elastizitätsmodul. Real konnten allerdings nur Werte zwischen 1/100 und 1/1000 der theoretischen Festigkeit ermittelt werden [9, 10].

Es ist bekannt, dass alle Materialien Strukturfehler im Volumen und vor allem an der Oberfläche aufweisen. Diese Fehler bestimmen die reale Festigkeit, vor allem bei Belastung, maßgeblich mit [1, 10, 12-14].

Der Fakt, dass die niedrigen tatsächlich gemessenen Festigkeiten durch Oberflächenfehler verursacht werden, kann durch den folgenden, einfachen Test bewiesen werden: Unmittelbar nach Eliminierung der Oberflächenfehler durch Glätten mittels Feuerpolitur oder Flusssäureätzung steigt die Festigkeit eines Glases von etwa 0,05 GPa auf 2 GPa an [11, 15]. Die große, stets mit Unvollkommenheiten behaftete Oberfläche von Verstärkungsfasern ist folglich eine der größten Fehlerquellen für die Festigkeit.

In den 1920er Jahren ist Glas zu einem interessanten, immer häufiger verwendeten und untersuchten Werkstoff auch für mechanische Anwendungen avanciert [10]. Griffith stellte fest, dass ein Werkstoff in Faserform trotz des großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses eine vielfach höhere Festigkeit hat als derselbe Werkstoff in der Form eines Glasblockes: Obwohl

ein Glasblock mit einer Festigkeit von 0,05-0,1 GPa weniger Oberfläche aufweist, hat eine Faser aus demselben Glas eine Festigkeit bis zu 4 GPa [15]. Außerdem entdeckte Griffith, dass dünne Fasern deutlich höhere Festigkeitswerte aufweisen als dickere aus dem gleichen Material (siehe Abbildung 1) [10, 16, 17]. Dieser Effekt ist allerdings stark vom Lebensalter der Faser abhängig [9, 16]. In Versuchen unter trockener Stickstoffatmosphäre, um Reaktionen mit der Luftfeuchtigkeit zu verhindern, sind die gemessenen Festigkeiten aller Durchmesser unmittelbar nach der Faserherstellung nahezu identisch [16, 17]. Gupta und Kurkjian zeigten ebenfalls, dass SiO_2 -Fasern bei niedrigen Temperaturen von 77 K, bei denen der Wasserangriff ausgeschlossen werden kann, sehr hohe Zugfestigkeiten von etwa 12,5 GPa und E-Glasfasern um die 6,5 GPa erreichen können [18].

Je mehr Zeit vergeht, desto geringer sind die gemessenen Festigkeiten bei normalen Bedingungen; diese nehmen nach ein paar Stunden Werte in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser entsprechend Abbildung 1 an [12, 16].

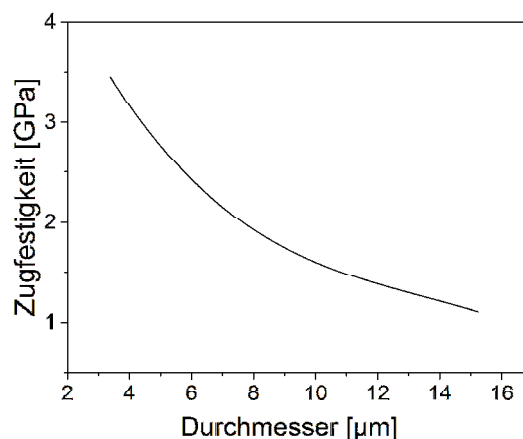


Abbildung 1 Zugfestigkeit von Glasfasern in Abhängigkeit von Faserdurchmesser. Nach Griffith 1920 [16]

Auch diese Entdeckungen lassen sich durch die Entstehung und Wirkung von Strukturfehlern erklären [1, 10, 12, 13, 19]. Die tatsächliche Festigkeit ist unter realen Bedingungen immer geringer als die theoretisch mögliche Festigkeit [20]. Defekte innerhalb der Fasern und auf der Oberfläche, verursacht durch Umwelt- und Produktionseinflüsse agieren als Fehlerquellen, in denen sich die Spannungen bei Belastung des Materials konzentrieren [12, 21, 22]. Insbesondere Spannungsspitzen in Rissen und Kratzern wirken sich negativ auf die Festigkeit des Glases aus [23]. Für reproduzierbare Eigenschaften des Endprodukts ist daher sorgfältiges Arbeiten zwangsläufig von entscheidender Bedeutung [24]. Die Optimierung der Glasschmelz-

und Ziehtechniken kann zwar die Anzahl der Fehler im umgeformten Produkt verringern, sie aber nicht vollständig ausschließen [12, 21, 25].

Trotzdem sind Glasfasern vor allem für die Komposite von entscheidendem Nutzen wegen einer Entdeckung von G. Slayter im Jahre 1962: Er stellte fest, dass die Verbundstruktur als Ganzes in einem Komposit Spannungen ertragen kann, welche das schwächere Material zerbrechen würde. Weiterhin kann von der stärksten Komponente ein viel höherer Prozentsatz der theoretischen Festigkeit realisiert werden, als wenn sie allein beansprucht würde [26].

Die mechanischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes sind demnach stark abhängig von den Eigenschaften der eingebetteten Glasfaser [1].

2.1.2 ARTEN VON GLASFASERZUSAMMENSETZUNGEN

Während ihrer gesamten Nutzungszeit werden die physikalischen Fasereigenschaften folglich von der Struktur des Glases und damit von dessen chemischer Zusammensetzung bestimmt [1, 21, 27-29].

Daher eignet sich eine Gruppeneinteilung für Verstärkungsfasern nach der chemischen Zusammensetzung, die zugleich eine grobe Übersicht über die jeweiligen Eigenschaften gewährt [21, 30-32]. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele mit ausgewählten Kenngrößen.

E-Glasfasern, die im Jahr 2000 noch etwa 90% aller Verstärkungsglasfaserprodukte ausmachten, sind Aluminium-Calcium-Borosilicatgläser mit einem Maximalanteil von 2 ma% Alkalien. Sie besitzen neben ausreichenden Zugfestigkeiten von etwa 3,5 GPa und geeigneten Elastizitätsmodulwerten - als Maß für den Widerstand gegen elastische Verformung - zwischen 72 bis 78 GPa zugleich auch eine niedrige elektrische Leitfähigkeit (das „E“ steht für „elektrotechnisches“ Glas). Der Elastizitätsmodul oder auch E-Modul (E) einer Glaszusammensetzung wird im Unterschied zur Festigkeit nicht von Fehlern oder Verarbeitungsbedingungen beeinflusst.

Umweltschutzmaßnahmen und daraus resultierende Emissionsschutzgesetze geboten schon seit den 1990er Jahren sowohl die Installation aufwändiger Filtertechnik in Produktionsanlagen als auch die Einschränkung der Fluor- und Borgehalte in E-Gläsern, beziehungsweise den vollständigen Austausch dieser Glaskomponenten. Die Rohstoffkosten der daraufhin entwickelten borfreien E-Gläser sind niedriger, aber die wesentlich höheren Produktionskosten werden durch die um 60-110 K höheren Faserziehtemperaturen verursacht [21].

**Tabelle 1 Industrielle Glasfaserzusammensetzungen [ma%]
und deren Eigenschaften, entnommen aus [21, 31]**

Bestandteile [ma%] Eigenschaften	Glasgruppe				
	SiO ₂	A-Glas	E-Glas	„E-Glas“ ohne Bor/Fluor	S-Glas
SiO ₂	99,99	63-72	52-56	59-61	64-66
Al ₂ O ₃		0-6	12-15	12-13	24-25
CaO		6-10	21-23	22-24	0-0,2
MgO		0-4	0-4	2,5-3,5	9,5-10
B ₂ O ₃		0-6	4-6		
Na ₂ O + K ₂ O		14-16	0-1	0-2	0-0,2
Li ₂ O					
TiO ₂		0-0,6	0,2-0,5	0-1,5	
Fe ₂ O ₃		0-0,5	0-0,4	0,2	0-0,1
F			0,2-0,7	0-0,1	
Faserziehtemperatur [°C]	>2300	1200	1160-1196	1260	1565
E-Modul [GPa]	69-72	69	72-78	80-81	88
Dichte [g/cm ³]	2,15	2,44	2,58	2,62	2,46
Zugfestigkeit [GPa]	3,4	2,4	3,1-3,8	3,1-3,8	4,4-4,6

Die S-Glasfasern (S für „Strength“), mit dem Vorteil der sehr hohen Festigkeiten bis zu 4,5 GPa, höheren E-Moduli um die 88 GPa und hohen Einsatztemperaturen, die sie vor allem für Militärzwecke attraktiv machen, erfordern allerdings eine mit 1565 °C viel höhere Herstellungstemperatur als die E-Glasfasern. Kohlenstofffasern und KevlarTM mit höheren E-Modulwerten und niedrigeren Dichten, aber nahezu gleichen Zugfestigkeiten, konkurrieren auf dem Markt mit den S-Glasfasern. Daher gilt es Fasertypen zu entwickeln, die die Anforderungen an die E-Moduli erfüllen, aber Kosten sparen, d.h. bei niedrigeren Temperaturen herzustellen sind.

Auch die SiO₂-Fasern haben mit 69-72 GPa einen relativ niedrigen E-Modul und sind zudem wegen der hohen Herstellungskosten durch die hohen Schmelztemperaturen für die meisten Hersteller beziehungsweise Käufer ebenfalls keine geeignete Wahl.

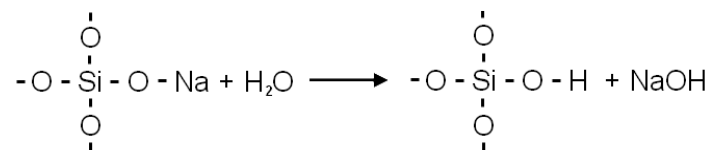
Im Gegensatz dazu sind die A-Glasfasern, deren chemische Zusammensetzung aus der Flachglasindustrie entnommen wurde, zwar wegen der relativ niedrigen Rohstoffkosten und Faserziehtemperaturen energetisch preisgünstig, können aber mit den E-Moduli und Festigkeiten der E-Glasfasern nicht konkurrieren. Zwar sind die Faserziehtemperaturen wegen der Alkalien im Vergleich zu den anderen Faser-Klassen erniedrigt, aber gleichzeitig führt dies zu geringer Korrosionsstabilität gegen Wasser. Dies wirkt sich, wie im nächsten Abschnitt

beschrieben, negativ auf die Festigkeit von Gläsern und im Speziellen von Glasfasern (vor allem bei langfristiger Nutzung) aus.

2.1.3 CHEMISCHE BESTÄNDIGKEIT

Grundsätzlich wird Glas eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegen fast alle aggressiven Medien zugeschrieben. Unter den bekannten Chemikalien zeigt nur die Flusssäure einen sofort merkbaren Angriff bei Raumtemperatur [33, 34]. Bei genauerer Betrachtung korrodieren hingegen fast alle Gläser, wenn auch mit deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten als andere Materialien. Durch Wasser verursachte Glaskorrosion ist zum Beispiel gut an milchig gewordenen Gläsern aus der Spülmaschine oder Kirchenglasfenstern zu erkennen. Durch Korrosion entstehen und wachsen Mikrorisse vor allem an den Oberflächen, welche die Festigkeit der Verstärkungsfasern mit der Zeit wesentlich beeinträchtigen kann [8, 12, 23].

Aufgrund des Autoprotolysegleichgewichts sind im Wasser sowohl Hydroxidionen als auch Protonen vorhanden. Die Protonen verursachen zunächst einen Ionenaustausch, bei dem das Glas bevorzugt an einwertigen Alkali-Ionen, den Netzwerkwandlern, verarmt [34, 35]:



Diese Auslaugung führt zu Fehlstellen im Netzwerk und zur Reduktion der Festigkeit: In Versuchen mit Glasfasern bei Raumtemperatur sowie unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit von 0 % bis 100 % zeigt sich, dass die für den Bruch benötigte Spannung abnimmt, je höher die relative Luftfeuchtigkeit ist. Die Festigkeit der Fasern sinkt ebenfalls, je länger die Fasern der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind. Im Vergleichstest unter Vakuum zeigen sich keine Veränderungen der Daten über die Zeit [12].

Glas ist folglich anfällig für Spannungsrisskorrosion [36]. Die vorhandenen Mikrorisse sind anfangs noch zu klein, um bei Belastung zum Sprödbbruch zu führen. Durch den Wasserangriff werden die subkritischen Mikrorisse auf der Oberfläche gebildet oder vorhandene Fehlstellen erweitert [23, 35]. Die Korrosion wirkt dabei bevorzugt am Ort der höchsten Spannung, der Rissspitze [36]. Aufgrund dessen vergrößert sich der Riss, bis die kritische Größe erreicht ist. Meist wird dann bei Spannung der Bruch des Materials an der stark beanspruchten Stelle - dem Riss - ausgelöst [23, 35]. Die Festigkeit sinkt also mit zunehmender Wirkungsdauer von Wasser und Alkalien [36, 37].

Darin begründet liegt die Notwendigkeit für die Langzeitstabilität eines Materials gegen Korrosion, da Wasseradsorption an Materialoberflächen in der Realität schon wegen der Luftfeuchtigkeit praktisch unvermeidbar ist [12].

Die Erdalkali-Ionen zeigen im Vergleich zu den einwertigen Alkalien geringere Auslaugbarkeit [8, 38]. Es zeigte sich in Korrosionstests nach DIN-ISO 719, dass die Klasseneinteilung dieser Norm nicht geeignet ist für hochfeste Gläser, die normalerweise keine Alkalien enthalten. In dieser Norm aus dem Jahr 1985, wird die Anzahl der aus 2g Glasgries nach 1h vom siedenden Wasser herausgelösten Ionen (als Na_2O -Äquivalent) mittels Titration bestimmt [39]. Sobald weniger bzw. gar keine einwertigen Alkalien in der Glaszusammensetzung vorhanden sind, werden alle Gläser als chemisch hoch beständig – HGB-Klasse 1 - eingestuft.

Aufgrund der wesentlich niedrigeren Diffusionskoeffizienten werden zwei- oder mehrwertige Elemente kaum aus dem Netzwerk herausgelöst [8, 38]. Demzufolge sollten Verstärkungsglasfasern für Außenanwendung möglichst keine einwertigen Alkalien enthalten, um die Festigkeit des Materials auch über längere Zeit garantieren zu können. Allerdings ist eine Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit nach DIN-ISO 719 somit bei solchen Glaszusammensetzungen auch nicht aussagekräftig [38].

2.2 ENTWICKLUNG EINER NEUEN VERSTÄRKUNGSGLAS- GLASZUSAMMENSETZUNG

Aus dieser Vorbetrachtung erschließt sich, dass die Entwicklung neuer Verstärkungsfasern mit geeigneter Qualität und angemessenen Herstellungskosten nur unter Beachtung und Einbeziehung bestimmter relevanter Faktoren möglich ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, hochfeste Verstärkungsfasern mit möglichst geringen Produktionskosten zu entwickeln. Um potentiell geeignete Zusammensetzungen selektieren zu können, ist eine Auswahl der relevanten physikalischen und thermischen Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden: Einerseits sind die Dichte und der E-Modul als physikalische Eigenschaften von Interesse, um einen Eindruck über die Festigkeit der Glassorte zu erhalten. Andererseits dürfen die thermischen Eigenschaften, vor allem die Faserziehtemperatur und die Kristallisation nicht vernachlässigt werden, um sowohl die Produktionskosten abschätzen als auch einen reibungslosen Ablauf während der Produktion garantieren zu können. Erst wenn

diese Eigenschaften die Anforderungen erfüllen, können weitere Kennwerte wie Benetzung auf Platin, Oberflächenspannung, Leitfähigkeiten oder die chemische Beständigkeit gegenüber Wasser und anderen Lösungen ermittelt werden.

2.2.1 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Die **Dichte** ist eine der wichtigsten Materialeigenschaften. Sie muss bekannt sein, um thermische und mechanische Kennwerte zu berechnen, wie z.B. die Brechzahl, die Oberflächenspannung, den E-Modul, die elektrische Leitfähigkeit, etc. [40-42]. Weiterhin wird die Dichte häufig für die Qualitätskontrolle mit herangezogen, da sie relativ einfach zu erfassen ist, und akkurate Aussagen zur Homogenität der Zusammensetzung liefern kann [40]. Außerdem wird bei der Glasentwicklung eine Gewichtsreduktion angestrebt, z.B. für Fensterscheiben und Karosserieteile im Transportbereich. Auch die Verstärkungsfasern für die Anwendung im Bereich der Militär- oder Weltraumforschung sollen möglichst leicht sein, um vor allem die Energiekosten bei Nutzung des hergestellten Endproduktes zu senken.

Oxidgläser werden als homogene Werkstoffe betrachtet, in denen keine festgelegten Kombinationen von Struktureinheiten existieren. Normalerweise hängen die physikalischen Eigenschaften eines Glases von seiner Zusammensetzung und zu einem Großteil auch von der Struktur ab. Das bedeutet, dass jedes Oxid individuell auf die Eigenschaften des Glases einwirkt [28]. Daher können physikalischen oder strukturellen Eigenschaften wie zum Beispiel die Dichte als Summe der Einzeleffekte der verschiedenen Oxide betrachtet werden.

Die Dichte des Glases ist fast nur von der Zusammensetzung abhängig [43]. Die Einflüsse der thermischen Vorgeschichte auf die Glasdichte (Schmelztemperatur, Gießtemperatur, Abkühlrate, etc.) sind für gewöhnlich von geringerer Bedeutung [8]. Allerdings trifft dies für Glasfasern nur begrenzt zu. Durch die hohen Abkühlraten beim Faserziehen ist die Dichte einer Glasfaser (neben anderen Eigenschaften wie Härte, Brechzahlen, etc) nachweislich um mindestens 2 % niedriger als die des Glasblockes [9, 17]. Dies begründet sich dadurch, dass aufgrund der hohen Abkühlraten ein offeneres Glasnetzwerk eingefroren wird als bei niedrigeren [8, 9, 33].

Da die Dichte stark mit dem molaren Volumen und der ionischen Packungsdichte korreliert, unabhängig davon, ob es sich um Polymere, Metalle oder Gläser/Keramiken handelt, spielt sie daher eine wichtige Rolle bei der Erforschung der Struktur des Glases [43, 44]. Diese wiederum

hat einen Einfluss auf den Elastizitätsmodul, welcher im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht wurde [44, 45].

In dieser Arbeit wurde die Dichte mittels Heliumpyknometrie und der Archimedes-Methode nach dem ASTM Standard C639-93 ermittelt [46]. Die Messmethoden werden in den Publikationen 1 und 3 näher erläutert.

Die experimentell ermittelte **Festigkeit** ist keine Materialkonstante, da sie bei vergleichbaren Parametern (auch der zeitlichen Belastung) nur Messwerte ausgibt, die lediglich als Maß für die Qualität der Oberfläche betrachtet werden können – wie in Kapitel 2.1.1 schon erläutert [9]. Die tatsächliche Festigkeit hängt darüber hinaus noch von einer Vielzahl weiterer extrinsischer Faktoren wie der beanspruchten Länge bzw. Fläche, der Beanspruchungsart und –dauer und den Umgebungseinflüssen (wie Luftfeuchtigkeit – siehe Kapitel 2.1.3) ab [9, 47]. Daher sollte eine Kenngröße ausgewählt werden, die besser geeignet und zugänglich ist.

In Verbundwerkstoffen, welche mit Glasfasern verstärkt werden, ist es für gewöhnlich essentiell, wenn diese eine hohe Steifigkeit aufzeigen und in der Lage sind, im elastischen Verformungsbereich Spannungen aufzunehmen, ohne dass das Komposit sich zu stark deformiert oder reißt.

Da Gläser an sich isotrop sind und sich bis zum Bruch nur elastisch verformen, bietet sich die Bestimmung des **Elastizitätsmoduls** (E-Modul oder auch Youngsches Modul) an, welcher ein Maß für den Widerstand gegen elastische Verformung ist; er entspricht der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve im elastischen Bereich [2, 48]. Dieser proportionale Zusammenhang zwischen der Dehnung ε und der Spannung σ wird auch als Hook'sches Gesetz bezeichnet [49]:

$$E = \sigma / \varepsilon$$

Der E-Modul ist auch ein Maß für die Steifigkeit eines Materials. Ein niedriger E-Modul steht dementsprechend für einen stark elastisch verformbaren Körper (wie zum Beispiel Gummi), während ein hoher E-Modul für ein Material mit geringer Deformation bei Krafteinwirkung gemessen wird.

Dass die Festigkeit des Glases und der Elastizitätsmodul nicht direkt voneinander abhängen, ist aus Tabelle 1 leicht ersichtlich. Kurkjian stellte fest, dass keine Korrelation zwischen der Festigkeit und dem E-Modul auftritt [50]. SiO₂ und A-Glas haben ähnliche E-Moduli, aber unterschiedliche Festigkeiten, während die beiden E-Glastypen mit gleichen

Festigkeitsbereichen unterschiedliche E-Moduli aufweisen. Dafür wird dem E-Modul ein direkter Zusammenhang zur Schmelztemperatur nachgesagt [48].

Da Gläser spröde brechen, wenn sie thermischen oder mechanischen Spannungen ausgesetzt werden, sind sowohl die thermische Schockresistenz als auch die Bruchzähigkeit wichtige Materialkennwerte, die den Widerstand gegen diese Spannungen anzeigen. Je höher die Bruchzähigkeit bzw. die Schockresistenz, desto größer ist im Normalfall auch der Widerstand gegen Bruch und demzufolge auch die tatsächliche Festigkeit des Glases [42]. Diese beiden Eigenschaften stehen in direkter Beziehung zum E-Modul.

Die Suche nach hohen E-Moduli bei Gläsern ist daher der Ausgangspunkt für die Entwicklung von Gläsern und Glasfasern mit hohen Festigkeiten [42, 44, 45, 51].

Die elastischen Eigenschaften zeigen, zumindest qualitativ, eine Korrelation mit der chemischen Zusammensetzung [28] und der Struktur der Gläser [52]. Daher kann angenommen werden, dass auch die mechanischen Eigenschaften stark von der Struktur der Gläser abhängen.

Der E-Modul wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels Ultraschallmethode bestimmt. Sie ist eine der besten Techniken, um die akustischen und mechanischen Materialeigenschaften zu bestimmen. Dies liegt an der engen Verbindung zwischen den Ultraschallwellen und den elastischen und inelastischen Eigenschaften von Materialien [52]. Näheres zur Messmethode kann in den Publikationen 1 und 4 nachgelesen werden.

2.2.2 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Produktionskosten werden bezüglich der Zusammensetzung hauptsächlich von zwei Faktoren beeinflusst: den Schmelzkosten und den Rohstoffkosten [21]. Die Schmelzkosten beinhalten für gewöhnlich nicht nur die Energiekosten (für Strom und Brennstoffe), sondern auch die Kosten, die durch Abnutzung der Schmelzwannen und –öfen entstehen [21].

Beispielsweise verursacht eine Erhöhung der Produktionstemperatur von 1260 auf 1360 °C eine Verdopplung der Abdampfungsrate an den Düsen der Bushings. Das verdampfte Platin kondensiert unter anderem am Feuerfestmaterial wieder [53]. Insgesamt ergibt dies einen gesteigerten Verlust von etwa 4 g je kg Platin pro Jahr, allerdings kann der schnellere Formverlust durch Abdampfen (neben dem unvermeidbaren mechanischen Abrieb der Schmelze) der Düsen gravierende Auswirkungen auf die Durchmesser der Glasfasern haben. Wegen der gesteigerten Platinverdampfung bei höheren Temperaturen verlieren sie schneller ihre Form und die Bushings müssen öfter ausgetauscht werden [54].

Da sich die Rohstoffkosten (exklusive Transportkosten) mit der Zeit verändern, muss auch die Zusammensetzung von Zeit zu Zeit angepasst werden, um ökonomisch zu bleiben.

Wegen der Nachfrage nach preisgünstigen Produkten erschließt sich, dass bei den Produktionskosten gespart werden sollte, um einen hohen Deckungsbeitrag zu ermöglichen. Dementsprechend sollten Zusammensetzungen die kleinste mögliche Faserziehtemperatur haben, die sowohl mit den Qualitätsansprüchen der Kunden und auch den Kosten für die Rohmaterialien vereinbar ist [55]. Zudem dürfen die Glasschmelzen während der Produktion nicht kristallisieren, damit der Produktionsprozess ohne Unterbrechungen ablaufen kann und so die Qualität der entstehenden Glasfaser gewährleistet werden kann.

Daher hängt ein funktionierender Faserziehprozess vorrangig von den folgenden Faktoren ab:

- Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur
- Der Liquidustemperatur T_{Liq}

Jeder Glaszusammensetzung lässt sich ein kleiner Temperaturbereich zuordnen, in dem sich die Wirkung von Oberflächenspannung und Viskosität so ausgleichen, dass ein kontinuierlicher Ziehprozess möglich wird [21, 38, 56]. Wenn die Viskosität der Schmelze zu hoch wird (die Temperatur also zu niedrig), dann kann der Durchfluss durch die Düse eventuell nicht mehr gewährleistet werden [25]. Die Ziehzwiebel, auch Meniskus genannt, an der Düse des Bushings bleibt nicht mehr gleichmäßig und verursacht Durchmesserschwankungen. Die für das Ausziehen nötige Kraft kann die Zugfestigkeit der dünner werdenden Faser überschreiten und der Prozess wird unterbrochen, wenn die Faser reißt [57]. Ist die Viskosität dagegen zu niedrig, wird der Meniskus an der Düse aufgrund der besseren Fließeigenschaften ansteigen und die Oberflächenspannung wird zum dominanten Faktor: Dadurch wird das Bestreben, die bestehende Oberfläche zu reduzieren, zur Bildung eines Tropfens führen und die Faser reißt [25]. Die optimale Viskosität, um Endlosfasern unter Beachtung dieser Faktoren aus der Schmelze zu ziehen, liegt bei $10^{2,5}$ bis 10^3 dPa*s. Es stellte sich in Untersuchungen heraus, dass höhere Ziehkräfte bei Gewährleistung des nötigen Schmelz-Durchflusses auch zu höheren Festigkeiten bei den Fasern führen [9, 21, 25]. Dies liegt laut der Referenz [9] an der Orientierung der Netzwerkstruktur und auch an der Ausrichtung der Oberflächendefekte. Die Ziehkräfte steigen bei höheren Viskositäten. Die sogenannte **Faserziehtemperatur** T_3 wird dementsprechend generell der Viskosität von 10^3 dPa*s zugeordnet [21, 58-60].

Die Viskosität eines Glases bei einer bestimmten Temperatur wird durch dessen chemische Zusammensetzung bestimmt [1, 8, 21, 33]. Gehaltsvariationen einzelner oxidischer Bestandteile wirken sich sowohl auf die absolute Viskosität als auch deren Temperaturverlauf

aus [33, 61, 62]. Der Einfluss der verschiedenen Komponenten ist sehr kompliziert und diese tragen nicht additiv zur Gesamtviskosität bei [63].

Der Temperaturverlauf einer Glasschmelze im Viskositätsbereich zwischen 10^2 bis 10^5 dPa*s wird mithilfe der Rotationsviskosimetrie ermittelt. Diese Methode wird in den Publikationen 2 und 5 näher erläutert.

Damit eine Glasschmelze in der Glasfaserbranche eingesetzt werden kann, sollte, wie schon angeführt, keine Kristallisation auftreten. Denn auch kleine Kristalle stellen in der dünnen Faser gravierende Strukturfehler dar, welche zur Senkung der Festigkeit führen [1, 10, 12, 14].

Daher ist die Kenntnis der **Liquidustemperatur** ebenfalls von essentieller Bedeutung für das Ziehen von Glasfasern. Diese wird der Temperatur zugeordnet, bei welcher Kristalle in der Schmelze thermodynamisch stabil sind; bei dieser Temperatur liegen Schmelze und Kristallphase im Gleichgewicht miteinander vor [64, 65]. In Systemen mit mehreren oxidischen Bestandteilen können sich also unterhalb der Liquidustemperatur verschiedene Kristallphasen bilden und mit der Schmelze koexistieren, oberhalb von T_{Liq} lösen sie sich auf [21, 59, 65]. Die genaue Kenntnis der Liquidustemperatur ist deshalb bedeutend für den Produktionsprozess, weil im Falle von Temperaturschwankungen zu Werten unterhalb von der Liquidustemperatur Kristallisation auftreten könnte.

Um Kristallisation zu vermeiden, sollte eine Glaszusammensetzung folglich so gewählt werden, dass die Faserziehtemperatur T_3 oberhalb der Liquidustemperatur liegt. Aus diesem Grund wird durch T_{Liq} indirekt festgelegt, in welcher Höhe der Energiekostenanteil der Produktionskosten ungefähr liegen wird, da sie die minimal mögliche Faserziehtemperatur angibt [65, 66]. Der Mindestabstand ΔT zwischen T_3 und T_{Liq} wird normalerweise bei 50 K angesetzt [25, 65, 66].

Überdies sind die Auswirkungen von Konzentrationsschwankungen der chemischen Zusammensetzung von großer Bedeutung, da vor allem in Multi-Komponenten-Systemen schon kleine Variationen große Änderungen der Liquidustemperatur zur Folge haben können [67].

Die Liquidustemperatur wird normalerweise mittels Gradientenofen-Methode bestimmt. Diese Methode wird in Kapitel 6 und den Publikationen 2, 5 und 6 näher beschrieben.

2.2.3 ANFORDERUNGEN AN DAS GLASSYSTEM

Um den gegebenen Anforderungen zu genügen, müssen also folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- 1) Aufgrund von Umweltregularien und potentiell negativen Auswirkungen auf das Firmenimage dürfen keine volatilen, giftigen Elemente in die Glaszusammensetzung eingebracht werden.
- 2) Das Verstärkungsglas muss wegen diverser Umwelteinflüsse vor allem gegen Wasser korrosionsstabil sein.
- 3) Möglichst hohe E-Moduli von mindestens 85 GPa werden angestrebt. (E-Glas: 72 GPa)
- 4) Die Gläser sollten möglichst niedrige Liquidustemperaturen haben, um Kosten einzusparen und sich bei niedrigen T_3 -Temperaturen zu Fasern ziehen lassen. Ein Mindestabstand von 50 K zur Liquidustemperatur ist dabei vorteilhaft.

Zu 1) Volatile Elemente wie Bor und Fluor, welche verwendet wurden, um die Viskosität der Schmelze zu senken, sollten nicht mehr verwendet werden [21]. Die Glaszusammensetzung muss folglich andere viskositätssenkende Bestandteile beinhalten.

Zu 2) Wie schon in Kapitel 2.1.3 beschrieben, können einwertige Kationen durch Kontakt der Glasoberfläche mit Wasser ausgelaugt werden; bevorzugt findet diese Reaktion an schon vorhandenen subkritischen Fehlern und Mikrorissen statt und vergrößert diese [14, 68]. Wenn diese Oberflächenfehler – welche die Spannung bei Belastung konzentrieren - die kritische Größe erreichen, kann das Glas unter Belastung versagen [23]. Bei Glasfasern, die im Vergleich zu anderen Werkstoff-Geometrien eine große Oberfläche besitzen, führt Korrosion daher schneller zu Oberflächenveränderungen und auch zu Versagen. Infolgedessen sollten in der Verstärkungsglaszusammensetzung keine Alkalien vorhanden sein, obwohl diese die Viskosität und T_3 der Schmelze maßgeblich senken [15]. Eine lange Einsatzdauer der Verstärkungsfaser ist von höherer Bedeutung als die Produktionskosten [54].

Zu 3) In Silicatgläsern kann auch Al_2O_3 als Netzbildner eingebaut werden, wobei es wie SiO_2 in tetraedrischer Koordination vorliegt [8, 33, 69-71]. Diese Tetraeder bilden eine Netzwerkstruktur aus, welche durch gemeinsame Brückensauerstoffe (BO - bridging oxygen) miteinander verbunden sind. Die formal negative Ladung der $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder wird durch Alkali- oder Erdalkalitionen kompensiert. Weiterhin können Netzwerkmodifizierer wie Alkalien und Erdalkalien das amorphe Netzwerk durch die Bildung von Trennstellensauerstoffen (NBO - non-bridging oxygen) auflockern, da diese Kationen die

Sauerstoffbrücken aufbrechen [8, 33, 69-71]. Dabei können abhängig von der Menge der NWW dreidimensionale, zweidimensionale und Schichtstrukturen in der Zusammensetzung vorliegen [33, 72, 73]. Wird das Glasnetzwerk nun belastet, kann ein stärker vernetztes und folglich steiferes Netzwerk elastischer Verformung mehr Widerstand entgegensetzen [72]. Je weniger NWW eingebaut werden, desto höher ist dementsprechend die Vernetzungsdichte und umso schlechter kann sich das Netzwerk verformen. Das erhöht auch den E-Modul [71, 73].

Damit Al_2O_3 ebenfalls als Netzbildner eingebaut wird, müssen die formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder durch die positiv geladenen Netzwandkationen ausgeglichen werden [74]. Ist die Elektroneutralität des Glases gewährleistet, werden anschließend durch alle überschüssigen Kationen NBO gebildet, welche das Netzwerk auflockern. Diese Gläser werden als per-alkalische Gläser bezeichnet [33]. Peralumische Glaszusammensetzungen besitzen nicht genügend Kationen, um die negativen Ladungen der $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder auszugleichen. Al_2O_3 wird als 5- oder 6-fach koordiniertes Aluminium im Glas vorliegen und dann ebenfalls als Netzwandkation agieren [70, 75].

Aluminiumoxid ist also bei gut gewählter Glaszusammensetzung geeignet, die Festigkeit eines Glases zu erhöhen. Zusätzlich steigert es die Beständigkeit gegen Wasser. Da nun keine Alkalien als NWW akzeptabel sind (siehe 2), müssen Erdalkalien zum Ladungsausgleich verwendet werden. Dafür bieten sich die relativ preiswerten Rohstoffe an, durch welche Magnesium- und Calciumoxid in Gläser eingebracht werden können [3]. Calciumoxid ist auch bekannt dafür, die Glasfestigkeit zu erhöhen, was es zur bevorzugten Wahl macht [15]. MgO wird als Zwischenoxid betrachtet. Zum Einfluss von MgO auf den E-Modul in Gläsern ist noch nicht viel publiziert worden, obwohl das Oxid in Glaskeramiken positiven Einfluss ausübt [76]. Vor allem in Hinblick auf die gegenseitige Einflussnahme mit anderen Netzwandkationen ist nicht viel bekannt.

Zu 4) CaO verringert die Viskosität und damit auch T_3 der Glasschmelze bei Zugabe in bestimmten Mengen, während MgO die Kristallisation behindert und eventuell T_{Liq} beeinflusst [15, 77]. Allerdings erhöht Magnesiumoxid die Viskosität des Glases [15].

Deswegen bieten sich sowohl Glaszusammensetzungen aus dem Glassystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) als auch $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) an, weil sie die ersten beiden Voraussetzungen erfüllen und sehr wahrscheinlich auch den beiden anderen genügen.

Um eine möglichst niedrige Liquidustemperatur zu erhalten, sollte die Glaszusammensetzung nahe am Eutetikum liegen. Die Glasbildung hängt stark von der Viskosität ab, welche die

Zusammensetzung bei der Liquidustemperatur hat. Eine niedrige Liquidustemperatur führt gewöhnlich auch zu hohen Viskositäten und hohen kinetischen Barrieren für die Umordnung von Atomen, welche die Grundlage für die Kristallisation sind [78]. Dementsprechend sind die besten glasbildenden Zusammensetzungen in der Region der eutektischen Zusammensetzungen zu finden [78, 79]. Im ternären Phasendiagramm des CAS-Systems ist die niedrigste Liquidustemperatur der verschiedenen eutektischen Glaszusammensetzungen mit einer Temperatur von 1170 °C im Bereich mit etwa 60 ma% SiO₂, 16 ma% Al₂O₃ und 24 ma% CaO gegeben, wie in Abbildung 2 dargestellt ist [67].

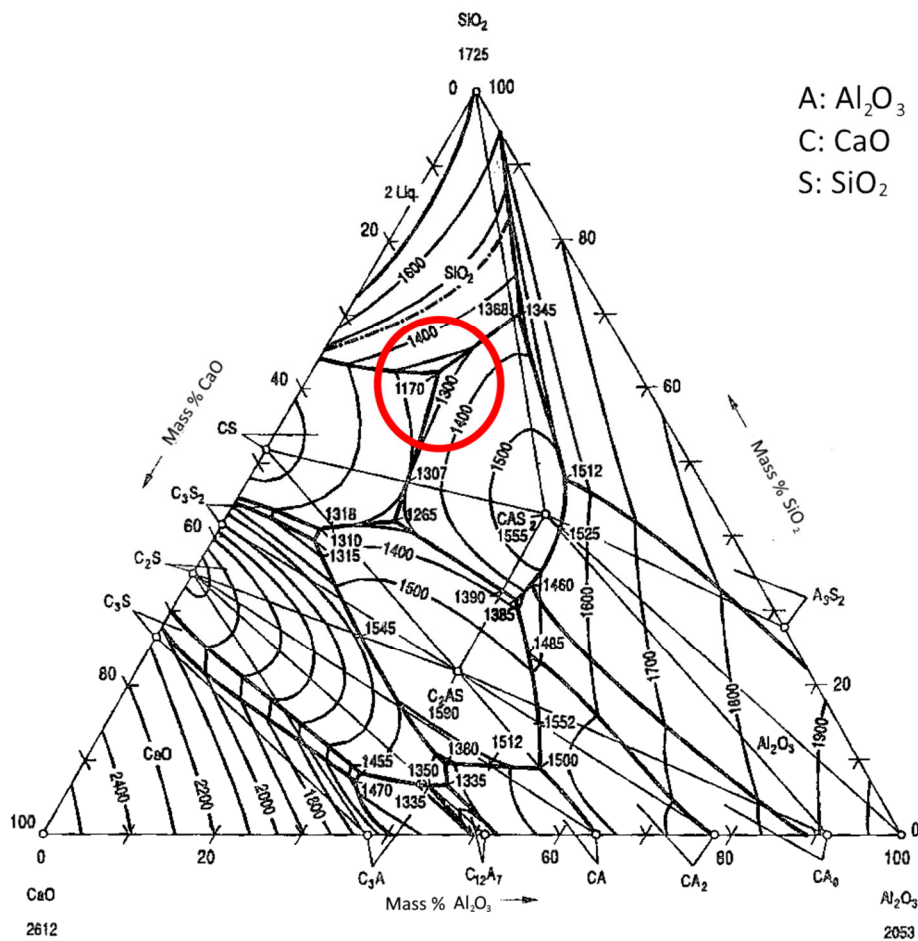


Abbildung 2 Ternäres Phasendiagramm CaO-SiO₂-Al₂O₃; entnommen aus [67]

Aus den beiden abgebildeten quaternären Phasendiagrammen des CMAS-Systems in Abbildung 3 ist ersichtlich, dass sich das zu untersuchende Areal bei ungefähr 10 bis 15 ma% Al₂O₃, 0 bis 10 ma% MgO, 18 bis 25 ma% CaO und 60 bis 65 ma% SiO₂ befindet.

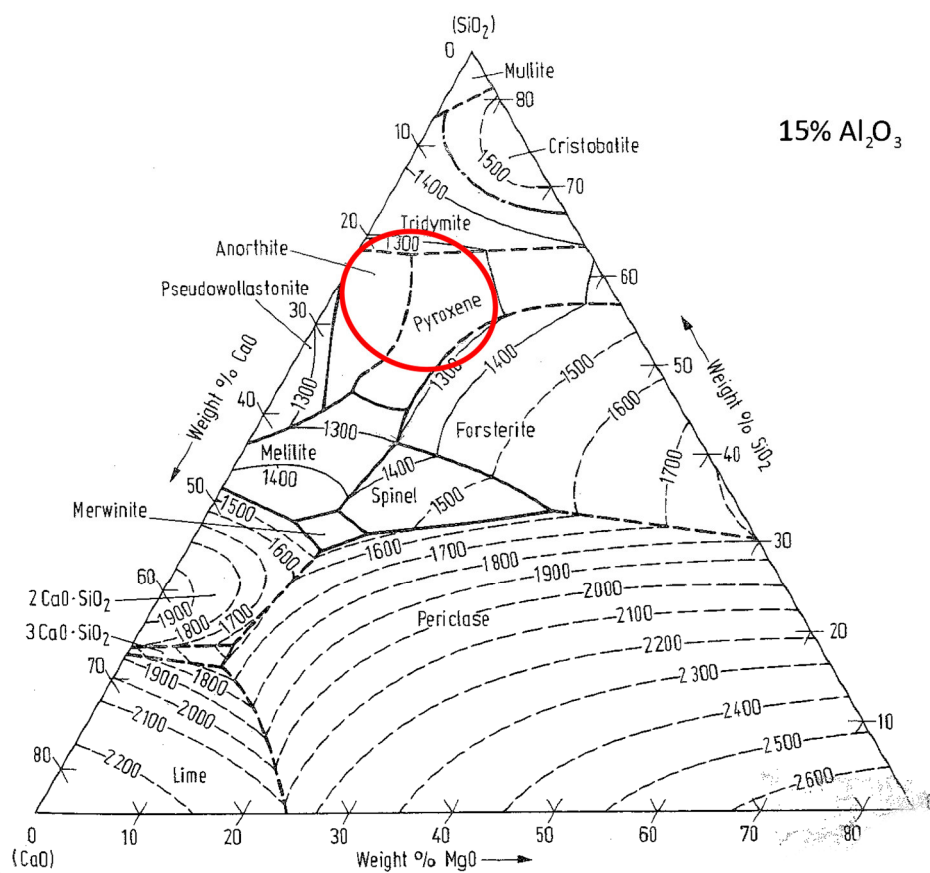
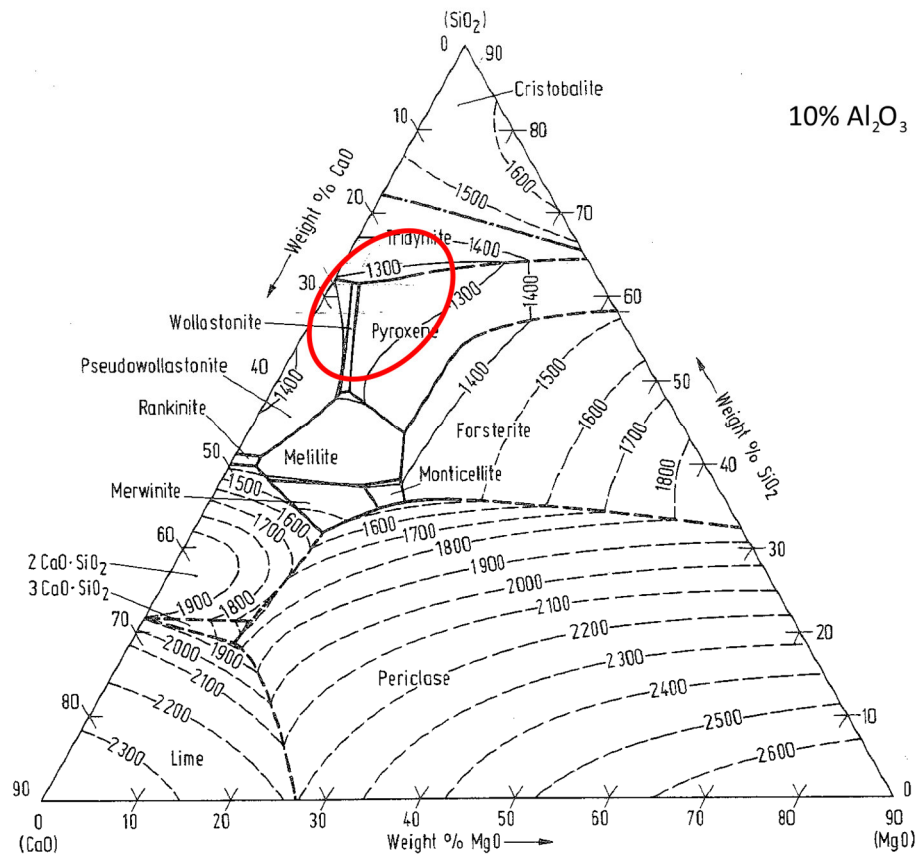


Abbildung 3 Quaternäre Phasendiagramme des $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - Systems mit Festgehalten von a) 10 ma% bzw. b) 15 ma% Al_2O_3 ; entnommen aus [67]

Um Zeit und Kosten für aufwändige Experimente für die Bestimmung der hier relevanten Eigenschaften einzusparen, bietet es sich an, diese im Voraus zu berechnen. Die Verknüpfung von Simulation und Experimenten kann dies erreichen. Thermodynamische Berechnungen, welche auf empirischen Beziehungen basieren, sind durch die Nutzung und Weiterentwicklung von entsprechender Software in den letzten 20 bis 30 Jahren stark vorangetrieben worden [40, 62, 80-84]. Basierend auf bekannten Zahlenwerten - meist der vorhandenen Literatur und den Berechnungsmodellen entnommen - ist es möglich, weitere Experimente festzulegen, mithilfe derer die Modelle wiederum verbessert werden können.

Leider sind diese meist nur für einen bestimmten Zusammensetzungsbereich ausgelegt und lassen sich nicht auf andere Bereiche extrapolieren [79]. So gibt es zum Beispiel viele Modelle zur Schätzung von Viskositätsdaten in Abhängigkeit der Temperatur. Allerdings beziehen diese fast alle Alkalien (mit Mindest- und Maximalgehalten) in ihre Berechnungen mit ein und sind daher unbrauchbar, wenn diese Komponenten wie hier nicht verwendet werden (sollen). Auch die Vorausberechnungen der Liquidustemperaturen zeigen hohe Abweichungen zu den tatsächlich gemessenen Werten: So hat das Berechnungsmodell von Referenz [82] einen Fehler bis zu 130 K.

Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die der Literatur entnommenen Liquidustemperaturen und die Zusammensetzungen, welche für die Schätzung und weiterführende Berechnungen verwendet werden, mitunter stark voneinander abweichen. Dies ist für die eutektische Glaszusammensetzung des CAS-Systems in Tabelle 2 und Abbildung 4 dargestellt. Deswegen sind teilweise weder die Literaturwerte noch die Berechnungsmodelle vertrauenswürdig.

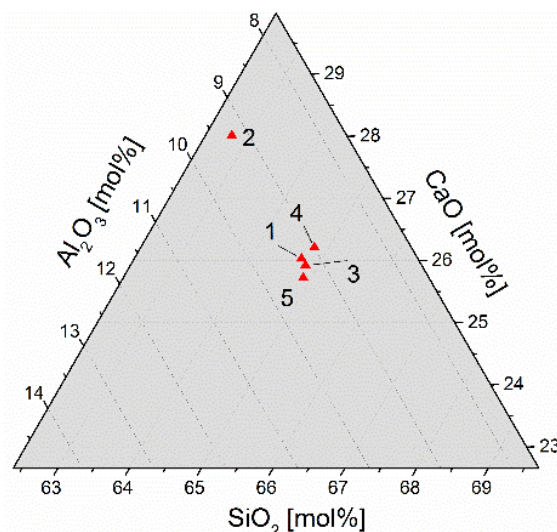


Abbildung 4 Theoretische Glaszusammensetzungen des Eutektikums im CAS-System, Vergrößerter Ausschnitt des Phasendiagrammes

Tabelle 2 Zusammensetzung der eutektischen Glaszusammensetzung in ma% im CAS-System und deren Liquidustemperaturen mit Referenzen

Nr	SiO₂	CaO	Al₂O₃	T_{Liq} [°]	Referenz
1	61,8	23,2	15,0	1170	Gentile & Foster [85]
2	60,0	25,0	15,0	1148	Berman [86]
3	61,9	23,1	15,0	1190	Erikson & Pelton [87]
4	62,0	23,4	14,6	1170	Allibert [67]
5	61,9	22,9	15,2	1170	Koch et al. [88]

Hinzu kommt, dass für eine beschriebene Zusammensetzung meist nur eine Eigenschaft in einer Veröffentlichung diskutiert wird oder simuliert werden kann, was einen Überblick über die Eignung einer Zusammensetzung als Faserglas erheblich erschwert. Insofern gibt es selten die Möglichkeit, einen ersten allgemeinen Eindruck einer Zusammensetzung aus Veröffentlichungen bzw. Modellen zu erhalten.

Die Glaszusammensetzung bestimmt, ob ein Glas zur Faser ausgezogen werden kann. Ist die Faserziehtemperatur sehr nahe an oder unterhalb der Liquidustemperatur T_{Liq} , wird der Faserziehprozess - abhängig von der Kristallisationsgeschwindigkeit der gewählten Zusammensetzung - schwer umsetzbar, wenn nicht sogar unmöglich [21]. Ferner kann der Temperaturbereich, in dem die Glasschmelze eine adäquate Viskosität aufweist, sehr klein sein, was bei kurzen Gläsern der Fall ist. Dies ist industriell nicht gewünscht, falls Temperaturschwankungen an der Faserziehdüse auftreten und dann infolge der sich verändernden Viskosität der Schmelze der Faden abreißt. Daher kann es sein, dass die Zusammensetzung auf Kosten einer anderen Kenngröße, zum Beispiel des E-Moduls, verändert werden muss, um den Temperaturbereich, bei dem das Faserziehen möglich ist, zu vergrößern [1].

Weiterhin kommt es bei der industriellen Produktion auch zu Veränderungen der Zusammensetzung der Rohstoffmenge. Dies kann passieren, weil die Zusammensetzung der Einzelrohstoffe ebenfalls Schwankungen unterliegt, z. B. wegen neuer Lieferanten oder eines neuen Mineralabbaugebietes, schlechter Durchmischung während der Gemengeherstellung wegen feuchten Rohmaterialien, etc.[54]. Auch deshalb ist die Kenntnis der Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schmelze aufgrund der Zusammensetzungsvariationen von großer Bedeutung. Es ist also von besonderem Interesse, Informationen über einen bestimmten Zusammensetzungsbereich und nicht nur über eine bestimmte Glaszusammensetzung zu erhalten.

Nun ist der Anstieg der Liquidustemperatur nahe der eutektischen Zusammensetzung allerdings wesentlich steiler als bei etwas weiter entfernten Zusammensetzungen [67]. In dem binären Phasendiagramm der Komponenten A und B (vergleiche Abbildung 5) sind als Beispiel zwei Glaszusammensetzungen im (X_{Eut}) und neben dem Eutektikum (X_2) ausgewählt worden. Die Liquidustemperatur der eutektischen Zusammensetzung und damit auch deren Faserziehtemperatur (in Höhe des roten Pfeils) $X_{\text{Eut}} = x \cdot B + (100 - x) \cdot A$ ist viel niedriger und ermöglicht daher Energieeinsparungen.

Allerdings ist auch der Toleranzbereich für Komponentenänderungen wesentlich kleiner als bei Zusammensetzung X_2 . Wenn Schwankungen der Zusammensetzung während der Produktion von Industriegläsern auftreten, besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass die Liquiduslinie unterschritten und der Prozess aufgrund spontan auftretender Kristallisation unterbrochen wird.

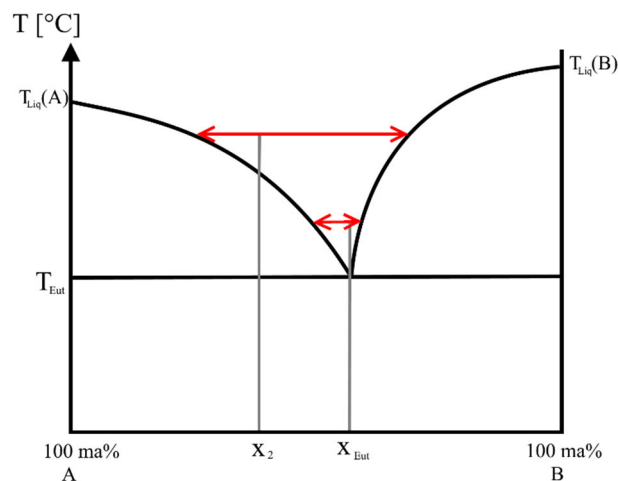


Abbildung 5 Binäres Eutektikum aus Komponenten A und B

Daher kann es eventuell von Vorteil sein, einen Bereich neben dem Eutektikum auszuwählen, welcher zwar eine höhere Startliquidustemperatur aufweist, aber mehr Spielraum bei der Zusammensetzung zulässt. Damit würde sich der Prozess insgesamt sicherer, wenn auch kostenintensiver, gestalten.

Die Auswirkungen auf die thermischen Eigenschaften von kleinen Variationen im Toleranzbereich der Gemengeproduktion (etwa $\pm 2,5 \text{ mol}\%$ für jedes Oxid) müssen folglich bekannt sein, um die Eignung einer Zusammensetzung feststellen zu können.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit der zu untersuchende Zusammensetzungsbereich im CAS-System bei der eutektischen Zusammensetzung nach Referenz [67] ausgewählt. Im CMAS-System ist im Gegensatz dazu bewusst ein Bereich neben der eutektischen Zusammensetzung untersucht worden, um einen Eindruck auf die Eigenschaftsänderungen zu erhalten.

2.3 METHODEN: BESTIMMUNG DER LIQUIDUSTEMPERATUR MITTELS GRADIENTENOFEN

2.3.1 FUNKTIONSWEISE DES GRADIENTENOFENS

Für die Bestimmung der Liquidustemperatur ist die Vorgehensweise nach dem ASTM-Standard C829-81 die am häufigsten verwendete Methode.

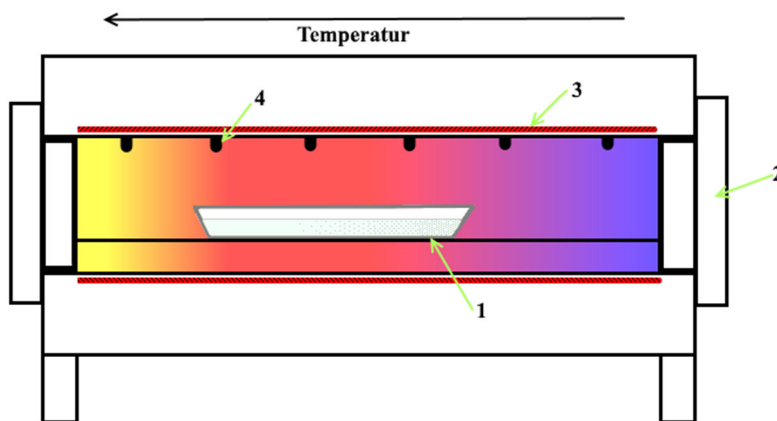


Abbildung 6 Schema eines Gradientenofens: (1) Platinboot mit Glaskeramik auf Korund-Unterlage, (2) Ofenklappe, (3) Heizspirale, (4) Thermoelemente zur Temperaturkontrolle

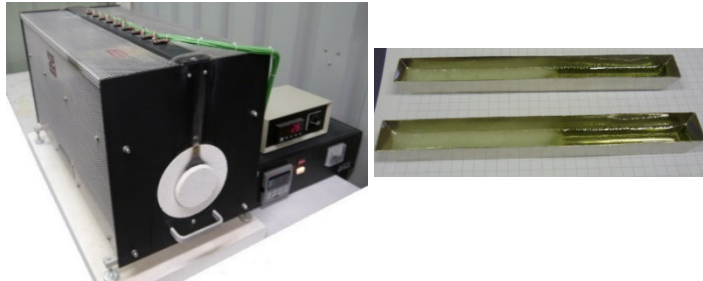


Abbildung 7 Gradientenofen und zwei Platinschiffchen mit Glaskeramik

Ein Gradientenofen zeichnet sich durch einen gleichmäßig ansteigenden Temperaturgradienten im Ofenraum aus, was durch verschieden stark gewickelte Heizspiralen um das Ofenrohr ermöglicht wird. Somit kann innerhalb eines Versuches das Verhalten des Glases bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden.

Nach ASTM C829 wird Glasgries auf eine Korngröße von unter 850 μm zerkleinert, in ein Platinschiffchen (siehe Abbildung 6) gefüllt und in den bereits vorgeheizten Ofen von höheren Temperaturen kommend im ausgewählten Temperaturbereich exakt platziert, was mit den Thermoelementen kontrolliert werden kann [89]. Der ASTM Standard besagt, dass für die meisten Gläser eine Haltezeit von 24 h ausreichend ist. Anschließend wird die Probe aus dem heißen Ofen entnommen und rasch abgekühlt, um weitere Devitrifikation zu unterbinden. Die

Probe kann dann unter einem Lichtmikroskop auf Kristalle untersucht werden. Die Position im Platinschiffchen, bei der - von höheren Temperaturen kommend - einzelne Kristalle auftreten, muss bestimmt werden. Anhand der bekannten Lage des Schiffchens im Gradientenofen kann die dazugehörige Temperatur an dieser Position zugeordnet und als Liquidustemperatur festgelegt werden. Tritt keine Kristallisation auf, ist entweder die Haltezeit oder aber der Temperaturbereich nicht richtig gewählt worden.

2.3.2 PROBLEME BEI DER BESTIMMUNG DER LIQUIDUSTEMPERATUR

Obwohl die Bestimmung von T_{Liq} mittels Gradientenofen die in der Industrie am häufigsten verwendete Methode ist, ist sie dennoch umstritten.

Zunächst muss angemerkt werden, dass diese Methode sehr zeitaufwändig ist, da vor allem in der Faserindustrie Glasschmelzen verwendet werden sollten, die nicht oder nur sehr langsam kristallisieren (sollen).

Ist die Liquidustemperatur unbekannt, sind meist für jedes Glas mehrere Versuche nötig, bis der optimale Temperaturbereich und/oder die zu messende Zeitspanne für die Messung gefunden werden. Wie schon in Kapitel 2.2.3 beschrieben, sind Modelle für die Berechnung von T_{Liq} noch nicht vertrauenswürdig und geben nur grob Aufschluss über den zu untersuchenden Temperaturbereich.

Aber auch wenn eine Liquidustemperatur bestimmt werden kann, könnte sie in der Realität noch höher sein, wenn die Kristallisationszeit von 24 h eventuell nicht ausreichend war.

Außerdem wird der Gieß laut ASTM-Standard im Platinschiff nicht noch einmal aufgeschmolzen, bevor die eigentliche Devitrifikation beginnt. Dadurch kann nicht gewährleistet werden, dass durch eingebrachte Kristalle im Glasgrieß während des Aufschmelzens nicht aufgelöst werden und in die Ergebnisinterpretation einfließen. Ferner ist die Viskosität meist nicht so niedrig, dass alle Luftbläschen aus der Schmelze entweichen können. Dies wiederum kann zu Problemen bei der Identifikation der Kristalle unter dem Lichtmikroskop führen, weil es mitunter nicht leicht fällt, einen Kristall von einer Luftblase zu unterscheiden.

Der Glasgrieß sollte allerdings vor der Haltezeit noch einmal bei Temperaturen oberhalb des geschätzten T_{Liq} aufgeschmolzen werden, um die erwähnten Luftblasen und Kristalle zu entfernen. Dabei muss wiederum darauf geachtet werden, dass die Temperatur und auch die

Haltezeit richtig gewählt werden. Je höher die gewählte Temperatur ist, desto schneller lösen sich Kristalle und anschließend die Keime auf.

Während das vollständige Auflösen der Kristalle aus den genannten Gründen angestrebt wird, ist dies für die Keime nicht erwünscht. Denn wenn sich keine Kristallkeime mit der erforderlichen kritischen Größe mehr in der Schmelze befinden, an denen Kristalle wachsen können, wird im metastabilen Unterkühlungsbereich (siehe Abbildung 8) unterhalb von T_{Liq} während der anschließenden Haltezeit im untersuchten Bereich um T_{Liq} folglich keine Kristallisation stattfinden können [8]. Sie wird erst in den Temperaturregionen stattfinden, in welcher auch Keimbildung wieder möglich ist. Dadurch verringert sich die ermittelte Liquidustemperatur in diesem Fall um die Spanne des metastabilen Unterkühlungsbereiches.

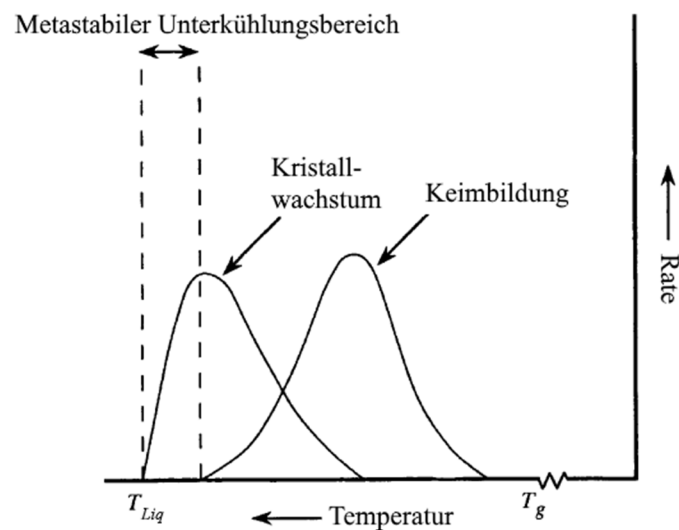


Abbildung 8 Einfluss der Temperatur auf Keimbildungs- und Kristallwachstumsrate bei Glasschmelzen; nach Shelby [90]

Weiterhin kann nicht garantiert werden, dass die gemessene Temperatur der realen Temperatur in der Schmelze entspricht, da sich aufgrund des Temperaturgradienten die gebildeten Kristalle nicht im isothermen Zustand befinden [91]. Auch der Einfluss der Wärmeleitung kann nicht verhindert werden: Sowohl das Platinschiff als auch die Korundunterlage und vor allem die Schmelze selbst werden einem Wärmeausgleich unterliegen, welche die korrekte Zuordnung zwischen dem Ort des Kristallwachstums und der Temperatur erheblich erschwert. Es muss auch bedacht werden, dass die Temperaturverteilung der Glasschmelze im Platinschiff nicht linear verläuft, da der Wärmeverlust vor allem bei sehr hohen Temperaturen stark von der Wärmestrahlung abhängt [91].

Außerdem ist bekannt, dass sich Kristalle leichter bilden können, wenn schon vorhandene Kristalle in die Schmelze eingebracht werden [92]. Das bedeutet, dass in den niedrigen Temperaturregionen im Gradientenofen Kristalle gebildet werden, die dann das Wachstum bei höheren Temperaturen erst ermöglichen könnten. Deshalb darf aus Prinzip nur ein einzeln vorliegender Kristall für die Bestimmung der Liquidustemperatur verwendet werden. Wenn ein Kristall sich über einen größeren Temperaturbereich hinweg erstreckt, kann die höhere Wärmeleitfähigkeit dieses Kristalls zu einer Veränderung der Temperaturverteilung im Platinschiffchen führen.

So dürfen auch Kristalle, welche sich an der Oberfläche ausgebildet haben, nicht in die Ermittlung von T_{Liq} einfließen, weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass Partikel im Laufe des Experimentes auf die Schmelze gefallen sind und als Kristallisationskeim fungierten.

Aus diesem Grund wurde die Differenz-Thermoanalyse von Ferreira et al. [64] als alternative Bestimmungsmethode für binäre und Mehrkomponentensysteme vorgeschlagen. Im Rahmen dieser Arbeit ist diese Methode ebenfalls getestet wurden. Weitere Informationen finden sich in Publikation 6.

3 PUBLIKATIONEN

3.1

U. Veit, C. Rüssel

“Density and Young’s Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂-system”

Ceramics International, 42.5 (2016) 5810-5822

DOI <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.123>

Publikation: Density and Young’s Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ -system		
Beteiligt an		
	Ulrike Veit	Christian Rüssel
Konzeption des Forschungsansatzes	x	
Planung der Untersuchgen	x	
Datenerhebung Datenanalyse und -interpretation	x	
Schreiben des Manuskripts	x	x
Vorschlag Anrechnung Publikationsäquivalente	1,0	

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ceramics International 42 (2016) 5810–5822

CERAMICS
INTERNATIONALwww.elsevier.com/locate/ceramint

Density and Young's Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂-system

Ulrike Veit*, Christian Rüssel

Otto-Schott-Institut, Jena University, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena, Germany

Received 31 July 2015; received in revised form 21 December 2015; accepted 21 December 2015
Available online 30 December 2015

Abstract

The elastic properties and the density of ternary glass forming systems within the CaO–SiO₂–Al₂O₃-system (CAS) were evaluated. Different glass compositions near the lowest eutectic (1170 °C) composition within the CaO–Al₂O₃–SiO₂-system have been melted from pure raw materials. Their target compositions differed not more than 4 wt% for each component. Exact chemical compositions were measured by x-ray fluorescence. The density, and acoustic properties were determined and the Young's Moduli were derived herefrom. It was of special interest to obtain information on these properties and their dependencies upon small variations in the composition. The density values were between 2.600 and 2.667 g cm^{−3} and the packing density factors V_p of the oxides glasses using the ionic radii of Pauling were in the range from 0.559 to 0.571. The determined data were compared to different model calculations. Density model calculations show relative deviations between 2 and 6%. The values calculated from the model for Young's Modulus by Makishima and Mackenzie (1973) [1] were somewhat smaller than the measured ones. The correction by Rocherulle et al. (1989) [3] of the Makishima model showed better agreement with the measured values.
© 2016 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: CaO–Al₂O₃–SiO₂-glass system; Density; Poisson's ratio; Young's Modulus; Estimation by model calculations

1. Introduction

Numerous reports on the ternary system CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) have been issued in the literature [4–8]. Glasses in the ternary CaO–Al₂O₃–SiO₂ system find their application in printed circuit boards, gems and also glass fibers. Furthermore, they are used as reference material [9–11].

Unlike metals and plastic, glasses are known to be brittle and fragile, if exposed to thermal or mechanical stresses. The resistance to strain and stress is dependent on the mechanical strength of the glass which is directly related to Young's Modulus. The mechanical properties depend on the composition and hence on glass structure and thus also depend on the bridging to non-bridging oxygen ratio in the glasses [12–14].

The presence of aluminum in a silicate glass have generally yielded a higher strain points, annealing and glass transition

temperatures [15]. Therefore, aluminosilicate glasses are advantageous especially for the use as reinforcement materials such as glass fibers. Al³⁺ has been found to have different coordination numbers in SiO₂–Al₂O₃ and alkali-free aluminosilicate glasses and melts [16,17]. In studies on the glass structure of alumina silicate glasses it has been shown, that aluminum is mostly incorporated into the glass network as [AlO₄][−]-tetrahedron which act as a network former as long as the molar concentrations of alkali or alkali earth oxides equals or exceeds that of alumina [15,18,19]. The negative charges of [AlO₄][−]-tetrahedra need to be compensated by positively charged cations [18]. For peralkaline or metaluminous glasses it is assumed that all aluminum units form tetrahedra with 4/2 bridging-oxygen. The average number of bridging-oxygen per network forming [SiO₄][−] and [AlO₄][−]-tetrahedron (BO/T) can directly be calculated from the chemical composition and is a simple measure of the connectivity and rigidity of the glasses [17,18].

The choice of the most appropriate material for a particular application requires knowledge of its mechanical properties and hence the mechanical strength is a crucial factor for

*Correspondence to: Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fraunhoferstraße 6, 07743 Jena Germany. Tel.: 0049 3641 948507.
E-mail address: ulrike.veit@uni-jena.de (U. Veit).

structural application of materials. According to Griffith's theory, the strength of materials increases with their elastic moduli [20].

A considerable number of investigations on the acoustic and structural properties of multicomponent silicate glasses have been published over the years. [1,2,13,20–24]. The ultrasonic non-destructive pulse–echo technique is one of the best techniques to investigate the acoustic properties of materials because of the close association of the ultrasonic waves with the elastic and the inelastic properties of the materials [23]. Since the mechanical properties depend on the composition and to a considerable extent upon the structure as well, the acoustic properties also are dependent on those parameters. If multicomponent oxide glasses are considered as solution of oxides in which no definite combinations occur and each oxide has its own effect, any physical or structural property of the glass as a whole may reasonably be considered as the sum of the effects of all individual oxides [13].

Coupling of modeling (optimization) and experiments can overcome the problems of the classical time-consuming experimental procedure. Based on the preexisting modeling results, the key experimental conditions can be identified and the experimental results can subsequently be used for the improvement of modeling. In this way, the time and cost of the experiments can be significantly decreased. Estimation of Young's Modulus (E) based on the glass composition is very useful for the development of glassy materials and has initiated many authors to work on a calculation model that would enable an a priori assessment of Young's modulus. [1–3,25–27].

Makishima and Mackenzie [1,2] proposed a model to calculate the elastic moduli and Poisson's ratio of oxide glasses in terms of the packing density of chemical compositions and the dissociation energy of oxide constituents per unit volume. The theory of Makishima and Mackenzie has been applied to pure and multicomponent tellurite, borate, silicate and phosphate glasses. However, concerning the title of the paper—the authors suggest to calculate Young's moduli not just from chemical composition, but from the chemical composition and the density. So it is necessary to obtain density either experimentally or from another physical model.

The density of glass is undoubtedly one of the most important properties in industrial glass production, and, in numerous models, is required for calculating other properties, such as refractive index, mechanical properties, and thermal conductivity. The density is related to the molar volume and the ionic packing ratio, plays a significant role in the study of the structure of materials, whether they are inorganic, polymeric, or metallic in nature. The density of glasses depends almost entirely on their chemical composition [28]. Effects due to the thermal history, especially the cooling rate are of minor importance. Therefore, the problem of calculating the density according to their chemical composition has been the focus of much expert attention. In addition to the assessment of density obtained by using the Archimedes method and helium pycnometry, different empirical models were proposed by [25,28,29], and [30] to estimate the density of oxide glasses and enable a comparison with the experimental results.

For this work, glass compositions in the ternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ have been prepared. Altogether 21 glasses near the eutectic composition with the lowest liquidus temperature within this system have been melted and characterized. The properties density ρ and Young's Modulus E were evaluated for each glass composition. The values of Young's modulus derived from experimental data were compared with those calculated using models by Makishima–Mackenzie [1,2], Rocherulle et al. [3] and Priven [2]. Also the phase velocities have been calculated theoretically. A correlation between the structure and the elastic properties of these glasses is also discussed.

2. Experimental procedure

The compositions of the 21 glasses are summarized in Table 1 and Fig. 1. The glasses were prepared from pure raw materials such as pure quartz of grain size C, CaCO_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ by Merck.

Each component does not differ more than 3 wt% from the eutectic composition of 62.0 wt% SiO_2 , 23.4 wt% CaO and 14.6 wt% Al_2O_3 using Fig 3.166 of Ref. [32]. To check the reproducibility, the glasses 1, 8, and 15 have the same nominal composition which is the same as the eutectic composition.

Glass samples of 350 g were melted. The batches were mixed by manual shaking. Afterwards, each powder composition was partially filled into a platinum crucible, put into a Kanthal-furnace with MoSi_2 heating elements and heated up until the batch had been fully sintered and the rest of the batch could be added. Then the furnace was heated to a temperature of 1590 °C and held for at least two hours for fining.

The melt was then, for fast cooling, fritted in 10 l of cold water and afterwards the obtained glass was dried at 120 °C. This was done to ensure a high homogeneity of the glass melt components. The glass was then remelted at 1590 °C for another three hours and subsequently cast in a preheated mold. Two heat resistant steel (AL7) molds – coated with boron nitride as lubricant (using a spray)–were preheated to a temperature of 600 °C. After pouring the glass melt into the mold, the bulk glass was given into a cooling furnace preheated to temperatures in the range of 800–850 °C depending on the glass transition temperature T_g of the glasses in order to anneal the glass samples. The rest of the melt was again put into the Super Kanthal furnace and, after melting, cast into the second mold and transferred into the same cooling furnace and then gradually cooled during around 8 h. They were not annealed again. Because all glasses were cooled in the same way, a comparison of the densities and transition temperatures T_g can be made although the cooling history might slightly affect those properties [33].

The second glass block of each glass showed some striae. For the characterization of the mechanical properties such as density, transformation temperature, and Young's Modulus only the first block was used.

The composition of each glass sample was studied by x-ray fluorescence (XRF) using a PANalytical MagixPro (4 kW Rh Tube).

Table 1

XRF-values and nominal composition of glasses in wt%, calculated effective Molar Mass M_{eff} , calculated Molar Volume V_M and the calculated number of bridging oxygen per tetrahedron.

Glass	Nominal compositions			XRF-results normalized				M_{eff} [g/mol]	V_M [cm ³ /mol]	BO/T
	SiO ₂ [mol%]	CaO [mol%]	Al ₂ O ₃ [mol%]	SiO ₂ [mol%]	CaO [mol%]	Al ₂ O ₃ [mol%]	MgO [mol%]			
1	64.802	26.205	8.992	65.379	25.141	9.261	0.219	62.909	23.81	3.40
2	65.945	26.038	8.017	64.983	26.663	8.09	0.263	62.348	23.90	3.34
3	65.847	24.157	9.996	64.935	24.7	10.137	0.22	63.288	24.15	3.42
4	63.005	28.342	8.653	63.74	27.123	8.888	0.249	62.667	23.50	3.33
5	63.774	28.221	8.005	63.818	27.734	8.201	0.248	62.356	23.58	3.30
6	63.644	26.375	9.981	64.424	25.117	10.255	0.204	63.329	23.97	3.40
7	66.613	24.053	9.334	67.449	22.764	9.615	0.172	63.162	24.31	3.47
8	64.802	26.205	8.992	64.863	25.935	9.17	0.031	62.876	23.95	3.38
9	65.376	26.121	8.503	66.041	25.007	8.765	0.187	62.713	23.93	3.40
10	65.323	25.185	9.492	65.933	24.318	9.749	0	63.19	24.16	3.43
11	63.902	27.275	8.822	64.416	26.625	8.944	0.016	62.757	23.65	3.35
12	64.286	27.217	8.497	64.637	26.663	8.668	0.031	62.636	23.73	3.35
13	64.225	26.29	9.485	64.373	26.019	9.592	0.016	63.053	23.93	3.38
14	65.706	25.131	9.163	65.762	24.962	9.276	0	62.966	24.12	3.41
15	64.802	26.205	8.992	64.856	26	9.145	0	62.87	23.96	3.37
16	63.323	27.363	9.313	63.37	27.197	9.433	0	62.942	23.77	3.34
17	66.231	24.105	9.664	66.385	23.863	9.752	0	63.209	24.29	3.44
18	64.859	27.13	8.011	64.744	27.083	8.173	0	62.419	23.68	3.33
19	66.277	25.05	8.672	66.19	24.987	8.823	0	62.775	24.05	3.40
20	63.39	28.281	8.328	63.487	28.054	8.459	0	62.500	23.58	3.30
21	64.745	25.267	9.988	64.751	25.113	10.135	0	63.319	24.16	3.41

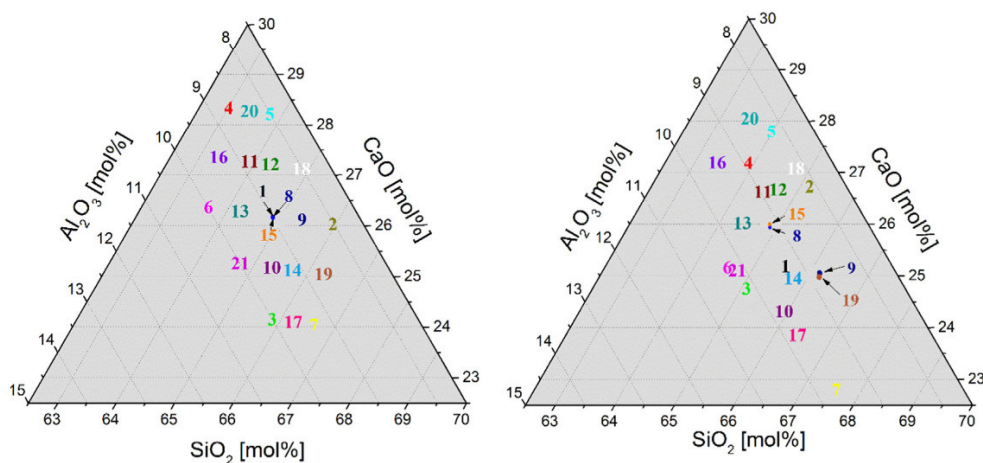


Fig. 1. Target composition (left) and XRF-results (right) of glasses.

2.1. Density

The densities of cut bulk glass pieces such as sonic modulus samples and dilatometer samples were determined by helium pycnometer (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH, Germany). The size of glass samples in the Accupyc 1330 is restricted to $15 \times 15 \times 30$ mm³.

Additionally, the data was compared with values determined by the Archimedes method (buoyancy method) following the ASTM Standard C693 – 93[34]. For this purpose, the high

precision scale MC1 Analytik AC210 P (Fa. Sartorius AG, Göttingen) with a specific density measurement device for solid materials was used.

By assessing the sample weight at air (m_a) and in fluid (m_f) with a known density, the density of the glass samples can be assessed using buoyancy [35].

2.2. Elastic properties

To assess the Young's Modulus, the ultrasound technique by Krautkrämer [36] was used. Glass samples were cut into 20–

30 mm long cylinders with the same diameter as the transducer ($\varnothing 15$ mm). All efforts were made to ensure that both edges were parallel to each other with deviation of less than 0.05 cm. Using the USD 15 (Krautkrämer-Branson, Austria), the longitudinal and shear (transversal) acoustic velocities were measured. The ultrasonic wave velocities were obtained applying pulse–echo technique by measuring the elapsed time between the initiation and the receipt of the pulse appearing on the screen of a flaw detector. The velocity was therefore, calculated by dividing the roundtrip distance by the elapsed time according to the equation:

$$c = \frac{2x}{\Delta t} \quad (1)$$

where x is the sample thickness and Δt is the time interval needed. In order to prevent the ultrasound to propagate in the air, the space between transducer and sample was filled with honey. Then the Poisson's ratio ν can be obtained by using Eq. (2):

$$\nu = \frac{\frac{1}{2} - \left(\frac{c_t}{c_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{c_t}{c_l}\right)^2} \quad (2)$$

where c_t is the shear (transversal) and c_l is the longitudinal velocity within the sample.

Finally Young's modulus E can be obtained with the following equation [37]:

$$E = 2\rho c_l^2(1 + \nu) \quad (3)$$

where ρ is the density of the glass sample.

The molar volume of each glass was calculated using

$$V_M = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (4)$$

where ρ is the glass density, x_i is the mole fraction of the oxide component i and M_i is its molecular weight.

3. Results and discussion

3.1. XRF

In Table 1, the compositions determined by x-ray fluorescence (XRF) of each glass are compared with their target composition. The XRF-values added up to at least 99.70 wt% and have been normalized to 100 wt% for better comparison.

Up to sample 7, the calcium oxide and the silica concentrations show a shift of 0.5 wt% from the targeted composition. Beginning from 13, all XRF-results show errors smaller than ± 0.5 wt%. The samples from 1 to 7 and sample 9 also had magnesium concentrations in the range from 0.12 to 0.17 wt%, while the other samples possessed magnesium concentrations ≤ 0.02 wt%. Since there was no change of raw materials, these results cannot be explained. For that reason, the compositions 8 and 15 which were very similar were used to check the reproducibility.

In Fig. 1 the chemical compositions calculated from the batch, as well as the analytically determined compositions are

illustrated in a ternary diagram with the theoretical eutectic composition from literature as the center [8], and Fig 3.166 of Ref [32]. The measured glass compositions 8 and 15 are close to this composition.

In the following, the measured and normalized XRF-data will be used for further correlations with physical properties. This also minimizes the error of the comparison between simulated and measured results.

As DeGuire [24] stated, the thermal history affects the elastic properties of glasses. The faster a glass melt is quenched, the more open is the glass structure and hence the lower is the density, which in turn is affecting the elastic properties as well. So it is crucial to cool down and relax the glass bulk structure properly. The glass transition temperatures T_g of the glasses vary between 777 and 794 °C. Hence the mechanical properties are not falsified by a not identical cooling history. As stated in Ref. [15], the relaxation times of glasses at T_g are only few minutes. Within that time, the residual stresses in the melted glasses are gradually eliminated with increasing annealing time. Since all glass transition temperatures are below 800 °C, the right cooling temperature of the cooling furnace has been chosen and the glasses can be considered as relaxed.

All glasses have a ratio of calcium oxide to aluminum oxide larger than 1, which means all tested samples contain high enough concentrations of network modifiers to compensate the negative charge of the $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra. As all $[\text{AlO}_4]^-$ ions are charge-compensated by Ca^{2+} -ions; the remaining MgO and any excess CaO tend to form non-bridging oxygen (NBO) sites by decreasing the number of Si–O–Si bridges. The higher the excess of calcium, the larger is the number of non-bridging-oxygen sites and the lower is the number of bridging-oxygen per tetrahedron (BO/T) and the more pronounced is the weakening of the glass structure. In Fig. 6, the obtained results are also plotted against BO/T; they are discussed below.

3.2. Density

3.2.1. Measurements

The measured densities of the glasses are listed in Table 3. The results from the two methods show only small deviations. The mean densities of the glasses vary from 2.599 g cm⁻³ (glass 7) to 2.667 g cm⁻³ (glass 4).

The deviation error between the methods is almost equal to the deviation error between two different samples of one glass composition. Glass sample 15 showed the maximum shift of 0.0102 g cm⁻³ between the samples, while the maximum variation between these two methods was 0.0112 g cm⁻³. The overall deviation is ± 0.0043 g cm⁻³.

For glass sample 4, the densities of the two bulk samples have been measured to estimate the effect of the striae in the second block of glass. The density determinations have shown close results even though they are from different blocks of glass. The difference is ± 0.005 g cm⁻³ which is around the same error as the deviation between the methods. Apparently the striae are not affecting the density in a measureable extend.

The glasses 8 and 15 with the same target compositions had mean densities of 2.6257 g cm^{-3} and 2.6240 g cm^{-3} , which can be considered as identical within the error of the analysis.

In Fig. 2 the densities of the glasses are illustrated as a function of the measured composition via XRF in a ternary phase diagram.

The density values are illustrated by colors which vary from the lowest value with 2.598 g cm^{-3} (blue) and the highest glass density with 2.677 g cm^{-3} (red). The coloring of the area is simulated easily: The closest compositions to one composition are connected imaginary black lines. The density difference is taken and the gradient between those compositions is arranged with linear coloring as a guide for the eye. This is done with every connection between the compositions. The

more values are within a region, the more exact the arrangement/disposition would be.

As shown in Fig. 2, the Al_2O_3 -concentration does not affect the density of the studied glasses significantly. This seems to be in agreement with a report from 1998, based on 80 glass composition which has pointed out that the density of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass is almost independent of the concentration of Al_2O_3 [38]. The density of the glasses in this paper predominantly depends on both the silica and the calcium oxide concentrations. If the concentration of silica in the glass increases, the density decreases. If the concentration of calcium oxide increases, also the density increases. The molar volume is roughly proportional to the reciprocal density and the number of bridging oxygen per tetrahedron (see Fig. 3(a)). The deviations might be due to the fact, that calcium oxide as a network modifier is not built into the network structure but inserted into the cavities of the glass. This implies a contraction of the network which has also been reported by Vogel [33] for alkalis. However, it has to be noted that the composition variation of aluminum oxide is only 2 mol%, whereas silica and calcium oxide had variations of 4 and 5 mol%, respectively. Hence, the effect on the density due to lower composition variation is obviously smaller.

As shown in Fig. 6(a), there is a clear reciprocal correlation between the number of bridging oxygens per tetrahedron and the density. Even though the number of bridging oxygens decreases-which results in a weakening of the network due to the lower network connectivity and should hence decrease the density – an increase in the density was observed. Also, in Fig. 3(b), the correlation between an increasing number of bridging oxygens and molar volume is shown. At a first glance, this

Table 2

Density (ρ), Molar mass (M), Dissociation energy per mole of component i (U), Dissociation energy per unit volume (G), packing factor- calculated with Shannon's [41] and Pauling's [40] radii (V_i), and the substitution factor for V_i by Rocherulle [3] (C_i).

Oxide	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO
ρ [g cm^{-3}] [48]	2.2	3.35	4.05	3.58
M [g/mol]	60.08	56.0774	101.96	40.3044
U [kcal/mol]/[kJ/mol] [49]	424/1775	257/1076	804/3366	222/930
G [kcal/cm^{-3}]/[kJ/cm^{-3}]	15.5/64.9	15.4/64.5	31.9/133.6	19.7/82.5
V_i [cm^3/mol] with Pauling's radii	14.02	9.37	21.5	7.61
V_i [cm^3/mol] with Shannon's radii	12.46	8.73	18.92	7.15
C_i [3]	0.6174	0.5530	0.8333	0.6750

Table 3

Density of glasses by helium pycnometry and Archimedes method and ionic packing factor V_p , determined with both Pauling's [40] and Shannon's [41] ionic radii.

Method	Archimedes		Pycnometer		Overall		V_p with radii by	
	Sample1 [g cm^{-3}]	Sample2 [g cm^{-3}]	Sample1 [g cm^{-3}]	Sample2 [g cm^{-3}]	Mean [g cm^{-3}]	Deviation [g cm^{-3}]	Pauling V_p^P	Shannon V_p^S
1	2.6410	2.6453	2.6382	2.6443	2.6422	0.0032	0.568	0.508
2	2.6136	2.6048	2.6097	2.6064	2.6086	0.0039	0.559	0.501
3	–	–	2.6220	2.6191	2.6206	0.0021	0.563	0.504
4	2.6664	2.6710	2.6637	2.6673	2.6671	0.0030	0.570	0.511
5	2.6451	2.6478	2.6411	2.6459	2.6450	0.0028	0.565	0.506
6	2.6398	2.6440	2.6403	2.6444	2.6421	0.0024	0.567	0.508
7	2.6017	2.5958	2.5994	2.5973	2.5986	0.0026	0.562	0.503
8	2.6250	2.6257	2.6264	2.6256	2.6257	0.0006	0.563	0.505
9	2.6213	2.6220	2.6188	2.6203	2.6206	0.0014	0.564	0.505
10	2.6177	2.6162	2.6161	2.6127	2.6157	0.0021	0.563	0.504
11	2.6538	2.6563	2.6489	2.6562	2.6538	0.0035	0.568	0.509
12	2.6415	2.6356	2.6441	2.6367	2.6395	0.0040	0.565	0.507
13	2.6360	2.6361	2.6340	2.6350	2.6353	0.0010	0.565	0.506
14	2.6118	2.6135	2.6094	2.6091	2.6109	0.0021	0.562	0.503
15	2.6263	2.6279	2.6259	2.6157	2.6240	0.0056	0.563	0.504
16	2.6503	2.6483	2.6492	2.6461	2.6485	0.0018	0.566	0.507
17	2.6020	2.6022	2.6029	2.6015	2.6022	0.0006	0.561	0.502
18	2.6368	2.6348	2.6356	2.6350	2.6355	0.0009	0.564	0.506
19	2.6086	2.6087	2.6107	2.6112	2.6098	0.0013	0.562	0.503
20	2.6531	2.6550	2.6471	2.6464	2.6504	0.0043	0.566	0.507
21	2.6199	2.6199	2.6202	2.6210	2.6203	0.0005	0.563	0.504

appears as a contradiction, however, it can be explained as follows: the high atomic weight of the network modifier calcium oxide increases the molecular weight of the glasses (numerator) stronger than the volume of the network (denominator) is increased. So the fraction of the molecular weight of the glass and the molar volume is still increasing. Additionally, calcium oxide is not directly incorporated into the network but into the cavities, which also explains the lower volume increase.

3.2.1.1. Prediction of density values. Model calculations were performed to estimate the density of oxide glasses using the methods proposed by [25,28–30]. If the measured values determined by XRF (instead of the target compositions) are used for all models, the deviation of the experimental results from the calculated ones can be minimized.

The calculations by Priven's method [25] are based on semi-empirical formulas similar to the chemical equilibria equations. They were calculated via Sciglass [31].

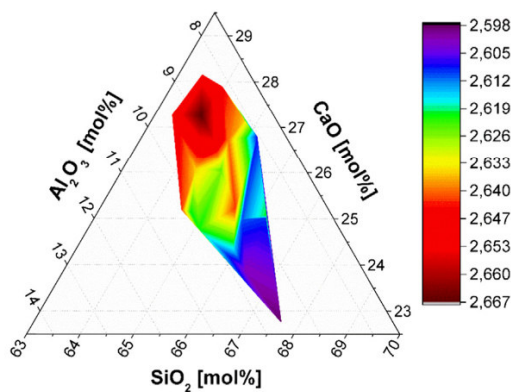


Fig. 2. Density as a function of the composition [mol%]. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

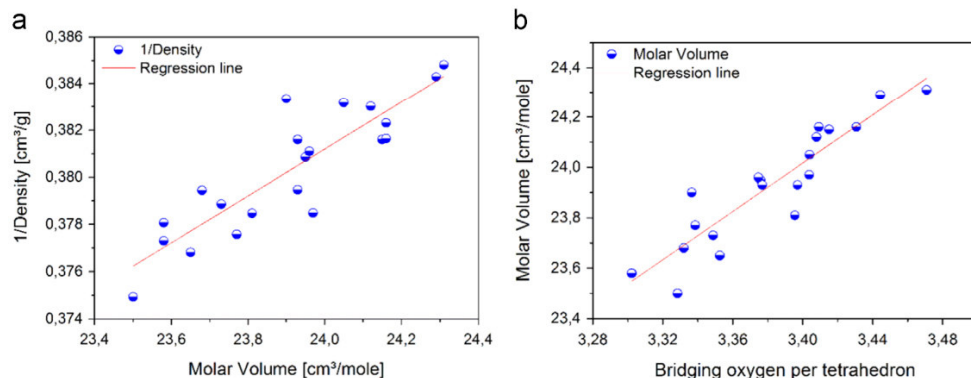


Fig. 3. (a) Measured density (ρ) as a function of Molar Volume (V_M). (b) Molar Volume as function of number of bridging oxygen per tetrahedron. Line: regression line.

In the estimation by Inaba et al. [28], the following formula is used:

$$\rho = V_p \times \frac{M}{\sum V_i \times x_i} = V_p \times \frac{\sum M_i \times x_i}{\sum V_i \times x_i} \quad (5)$$

where M_i and x_i are the molar weight and the molar fraction of the i th component, V_p is the ionic packing factor (also called packing density by Makishima [1], V_i the packing density parameter, and M the Molar Mass of the glass. The packing density V_p is formally defined as the ratio between the minimum theoretical volume occupied by the ions and the corresponding ionic volume of the glass [13].

Assuming each ion is a rigid sphere, the volume V_i for an oxide M_XO_Y can be obtained from the following equation

$$V_i = \frac{4\pi}{3} N_A (X \times r_M^3 + Y \times r_O^3) \quad (6)$$

with N_A as Avogadro's number (mol^{-1}) and r_M and r_O are the ionic radii of the metal and of oxygen, respectively [1,2,39]. In this study, the ionic packing ratios V_p^p were calculated using Pauling's [40] ionic radii (0.5×10^{-10} m, 0.65×10^{-10} m, 0.99×10^{-10} m, 0.41×10^{-10} m, and 1.4×10^{-10} m for Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , and O^{2-} , respectively) and are displayed in Table 3.

By contrast, Inaba [28] did not assume a correlation of the ionic packing ratio and the density, and hence, he proposed $V_p = 0.53$ regardless of the glass composition.

The estimated densities determined by all models are not in a satisfying agreement with the empirically determined results. The relative errors were in between -1% and 6% . The density values calculated using the model by Inaba et al. [28] varied between 2.48 and 2.50 g cm^{-3} and hence show notable differences to the experimentally determined values. But as mentioned by Inaba et al. [28], the relative error of his model is below 10% as well. The authors stated, that their deviation is mainly caused by the assumption that the ionic packing factor, V_p is set as a constant to 0.53 for silicate as well as for borate glasses, for example. This value was used in order to simplify the calculation, because precise values of V_p can only be calculated if experimental values of the densities are known.

For the glasses studied in our work, most calculated V_p values were in the range from 0.55 to 0.57, which is in rough agreement with Inaba's findings for silicate glasses.

As seen in Fig. 4 if V_p of 0.56 is used for the calculation, the calculated densities are in a better agreement with the experimental data. The mean relative error decreases for the model from 5% to 0.04% using $V_p=0.56$ instead of 0.53. It can be concluded, that the accuracy of the calculation can be improved if V_p is not set to 0.53 for all oxide glasses, since oxide systems are too diverse and should be specified individually.

Additionally, the atomic radii by Shannon [41] were used (0.39×10^{-10} m, 0.72×10^{-10} m, 1.00×10^{-10} m, 0.26×10^{-10} m, and 1.35×10^{-10} m for Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , and O^{2-} , respectively) to calculate the values for V_p^S . Because these radii are taking the coordination of the ions into account, this is a better calculation. Nevertheless, the values are lower and they vary only between 0.504 and 0.511. But these V_p would considerably change the model estimation to lower values, which would diminish the model.

Furthermore, it should be noted that the values predicted using other models also show a relative error up to 2.5%. The calculated values of densities are compared with the corresponding experimentally measured values in Fig. 4. The straight line in this figure is the line of 1:1 correlation (i.e. has a slope of unity). The figure clearly shows that the densities calculated from all models are smaller than the measured ones. As noted above, this cannot be explained by a too fast quenching process for the tested glass systems. In a quickly quenched glass sample, the frozen structure has a greater volume and hence a lower density than in a glass sample which is more slowly cooled. If the glass is reheated into the transition region T_g , the structural units would rearrange into a denser structure with lower energy. The packing density increases and structural changes approach the equilibrium state [33,42]. So, if these glasses are cooled with a smaller rate, they would be closer to the equilibrium state, the density would then further increase and the difference between model calculation and measurement would further increase.

3.3. Elastic properties

3.3.1. Ultrasonic velocities

The results of the phase velocities c_l and c_t are displayed in Table 4. The difference between the lowest and the highest value is 147 and 39 m/s for c_l and c_t , respectively. Considering the theoretical error margin of ± 50 m/s, these glasses do not show a large variation in their phase velocities, especially for c_t .

In general, the decrease of ultrasonic velocity is related to the increase of the number of non-bridging oxygen and therefore the decrease in connectivity of the glass network, due to the fact that the modifiers break up the tetrahedral bonds of the SiO_4 -units [43].

As shown in Fig. 6(c) however, there is no clear correlation between the number of bridging oxygen per tetrahedral unit

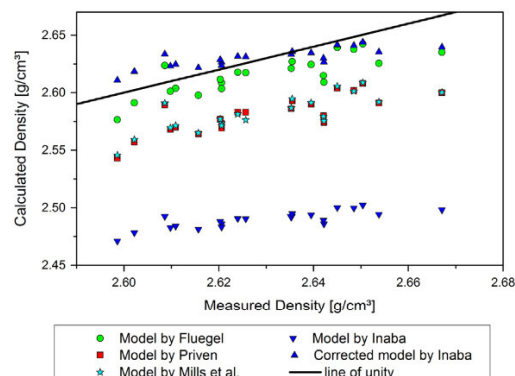


Fig. 4. Measured density versus model calculations.

and the transversal and only a slight trend for the longitudinal phase velocities. The high error margin of the measurement system is probably overlying the small variations of the results for those glasses.

3.3.1.1. Prediction of ultrasonic velocities. To predict the ultrasonic velocities of the characterized glasses the method described by Priven [25] based on Sciglass version 6.6 [31] has been used. The models by Demkina [44] and Priven [25] have shown the best-fitting values and are presented here.

The longitudinal phase velocities had measured values varying between 6170 to 6320 m/s. The predicted values were between 5590 and 5610 m/s for Priven's estimation [25] and between the 6022 to 6136 m/s Demkina's method [44] for the longitudinal phase velocity of the glasses. In Fig. 5, the calculated values are plotted versus the measured results. As shown in the figure, both estimations are below the ideal curve, whereas the calculated values by Priven [25] with a relatively small distribution of only 20 m/s are considerably smaller than the experimental data.

The experimental data of the transversal phase velocity of the glasses varied between 3590 and 3630 m/s. The estimation by Priven [25] showed values from 3604 to 3633 m/s for the transversal velocities and the model by Demkina [44] from 3923 to 3992 m/s. As shown in Fig. 5, the estimated data is higher than the experimental data set. But for the transversal phase velocities the model by Priven [25] is closer to the empirical values.

Only the predicted values for the transversal phase velocity by Priven [25] are close to the measured results. Therefore both models are not in agreement with the experimental values.

3.3.2. Poisson's ratio

Poisson's ratio ν , for any structure, is formally defined as the ratio of lateral to longitudinal strain, produced when tensile forces are applied [45,46]. For tensile stresses applied parallel to the chains, the longitudinal strain produced will be the same for networks despite the linking of the network. However the lateral strain (perpendicular to the chain) is clearly greatest for a network with no bridging oxygen bonds (crosslink

Table 4

Acoustic and mechanical properties of the glasses with two different samples from one melt with phase velocities c_l and c_t , Poisson's ratio ν , Young's Modulus E .

Sample	c_l (m/s)	c_t (m/s)	ν	E (GPa)
1	6188	3600	0.244	85.2
	6190	3597	0.245	85.1
2	6169	3608	0.24	84.2
	6191	3613	0.242	84.6
3	6189	3629	0.238	85.4
	6208	3623	0.242	85.4
4	6218	3595	0.249	86.1
	6225	3602	0.248	86.3
5	6186	3602	0.244	85.3
	6194	3600	0.245	85.4
6	6314	3618	0.256	86.8
	6314	3610	0.257	86.6
7	6167	3621	0.237	84.3
	6186	3629	0.238	84.7
8	6282	3626	0.25	86.3
	6272	3629	0.248	86.3
9	6230	3629	0.243	85.8
	6204	3629	0.24	85.6
10	6270	3618	0.25	85.6
	6270	3633	0.247	86.1
11	6295	3618	0.253	87.1
	6290	3613	0.254	86.9
12	6180	3599	0.243	85
	6183	3594	0.245	84.9
13	6204	3608	0.244	85.4
	6208	3605	0.246	85.3
14	6179	3607	0.242	84.4
	6177	3605	0.242	84.3
15	6211	3612	0.244	85.2
	6236	3615	0.247	85.5
16	6223	3608	0.247	86
	6239	3612	0.248	86.3
17	6183	3615	0.24	84.3
	6190	3614	0.241	84.4
18	6197	3600	0.245	85.1
	6196	3603	0.245	85.2
19	6202	3626	0.24	85.1
	6202	3622	0.241	85
20	6213	3599	0.247	85.6
	6258	3598	0.253	86
21	6320	3610	0.258	85.9

density=0) as only ionic bonds as well as the weak interchain van der Waals forces contribute to the forces against contraction. The more crosslinks, i.e. the more bridging oxygen are within the glass network, the more the lateral strain is decreased. This means, in a glass network in which the crosslink density – defined as the number of bridging oxygen per tetrahedron minus two – is doubled, the lateral strain will decrease to be half of the value. Thus the ratio of lateral to longitudinal strain, ν , in an isotropic vitreous network with a BO/T of two (crosslink density of zero) have Poisson's ratio ~ 0.4 , whereas networks with a BO/T of 3 or 4 (crosslink density of 2/fully connected) have Poisson's ratios of ~ 0.3 (for example B_2O_3) and ~ 0.15 (for example pure SiO_2 with BO/T=4), respectively [26,45,46]. This is in full agreement with the results of this paper. The calculated Poisson's ratios lie between 0.237 and 0.269 and the number of bridging oxygen of the glasses are between 3.30 and 3.47. This correlation is shown in Fig. 6(d). The higher the BO/T of the glass, the lower is their Poisson's ratio; this means the higher the network connectivity, the lower is the ratio of lateral to longitudinal strain. Even those small changes within the composition of the glasses in this study (less than 3 wt% per component) notably affect the Poisson's ratio. This has also been described by T. Rouxel in Ref. [46].

As shown in Fig. 6(d), the Poisson's ratio shows the expected trend in dependence on the glass network structure although the phase velocities do not. Only the glass systems 6 and 21 with similar compositions are in discrepancy with the other values of the data set. (This cannot be explained by the MgO-impurities inside some glass systems since glass system 21 did not contain any.)

3.3.3. Young's modulus

The values of Young's modulus of the 21 glasses show only a small variation between 84.2 and 87.1 GPa even though densities vary from 2.60 to 2.67 g cm⁻³.

Makishima–Mackenzie suggested that the elastic moduli are a function of both the packing density and the average strength of the chemical bonds in the glass. Marzouk et al. [43] also reported that the formation of non-bridging oxygen reduces the

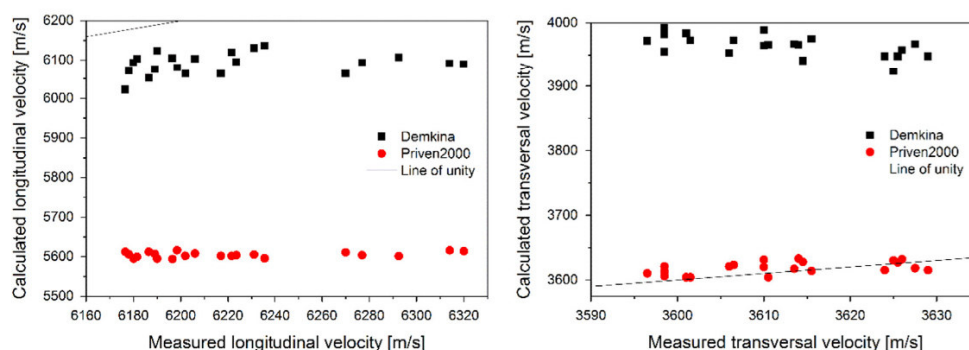


Fig. 5. Measured phase velocities versus model calculation. Dashed lines: line of unity.

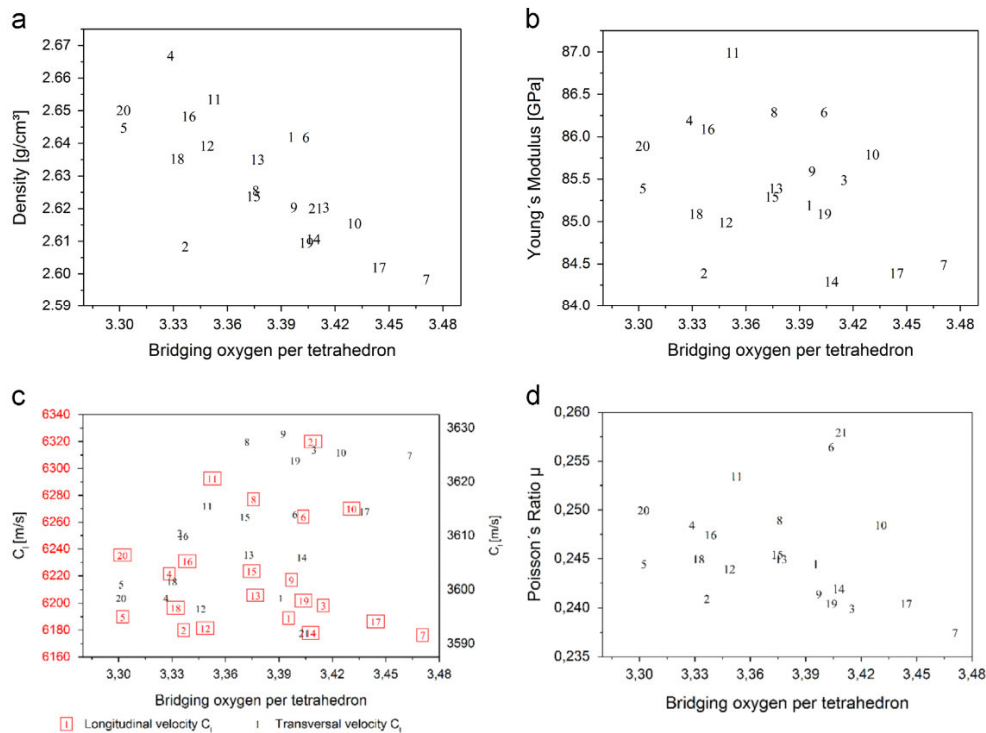


Fig. 6. Density (a), Young's Modulus (b), phase velocities (c), and Poisson's ratio ν (d) as a function of the theoretically calculated bridging-oxygen per tetrahedron.

network connectivity, weakens the glass structure and hence should result in decreasing Young's Moduli. In analogy, Abd El-Moneim [13] suggested that an increase of the elastic moduli is due to an increase in the rigidity of glass samples. As seen in Fig. 6(b), this is not observed in the case of the investigated glasses. A definite correlation between the number of bridging oxygen and the Young's Modulus is not observed and hence, it cannot be concluded that with higher network connectivity the Young's Modulus increases.

Deguire et al. [24] stated that it was long believed that the weak bonds between modifier cations and non-bridging oxygens are mainly responsible for decreasing the Young's Modulus within glass systems. However, they reported this is evidently not the only reason because of a diversity of discrepancies described in literature. For example, silicate glasses with lithium oxide and therefore weak bonds and decreased network connectivity showed a higher Young's Modulus than pure silica. But a higher silica concentration and therefore a smaller network modifier concentration should lead to a higher network connectivity and hence a higher Young's Modulus. However, the plot in Fig. 7(a) shows, that the Young's Modulus decreases with increasing silica concentration for the tested glasses. This has also been reported by Ref. [15].

It has been suggested that tightly packed glasses have higher elastic moduli in comparison with loosely packed glasses [1,2,46]. Deguire et al. [24] stated, that a decrease in packing density means that less strain is needed, before adjacent O^{2-} ions repel each other, which restricts the freedom of movement

of the silica tetrahedra to pivot around their connecting oxygens. This in turn will strengthen the resistance of the glass network to compression and hence increase the elastic moduli [13]. Also high field strength modifiers (such as calcium oxide) indirectly increase Young's Modulus by decreasing the glass volume [24,46]. The increase of Young's modulus with increasing packing density (Fig. 7(c)) confirms this suggestion for the characterized glasses as well. The higher the calcium oxide concentration in the tested glasses, the stronger is the decrease in the molar volume. The packing density is inversely proportional to the molar volume as in the case the glasses studied in this paper. Obviously, a high field strength of the network modifier has a larger effect on Young's Moduli than the rigidity of the glass [21]. This explains the fact, that for the characterized glasses, the Young's Moduli decrease with an increasing silica concentration, which is in contrast to the common opinion of increasing Modulus with higher rigidity of the glass. Rouxel [46] reported an increase of the elastic moduli with increasing aluminum oxide concentration, but this correlation could not be found in this paper (see Fig. 7(b)). Again it must be considered, that the composition variation of aluminum oxide (2 mol%) and also the value variation of the elastic modulus (2.5 GPa) are rather small and the deviation error of the measurement might be overlying the correlation. Both silicon oxide and aluminum oxide act as network formers and hence relate to the network connectivity of the glasses, which should have an effect on the elastic moduli as well.

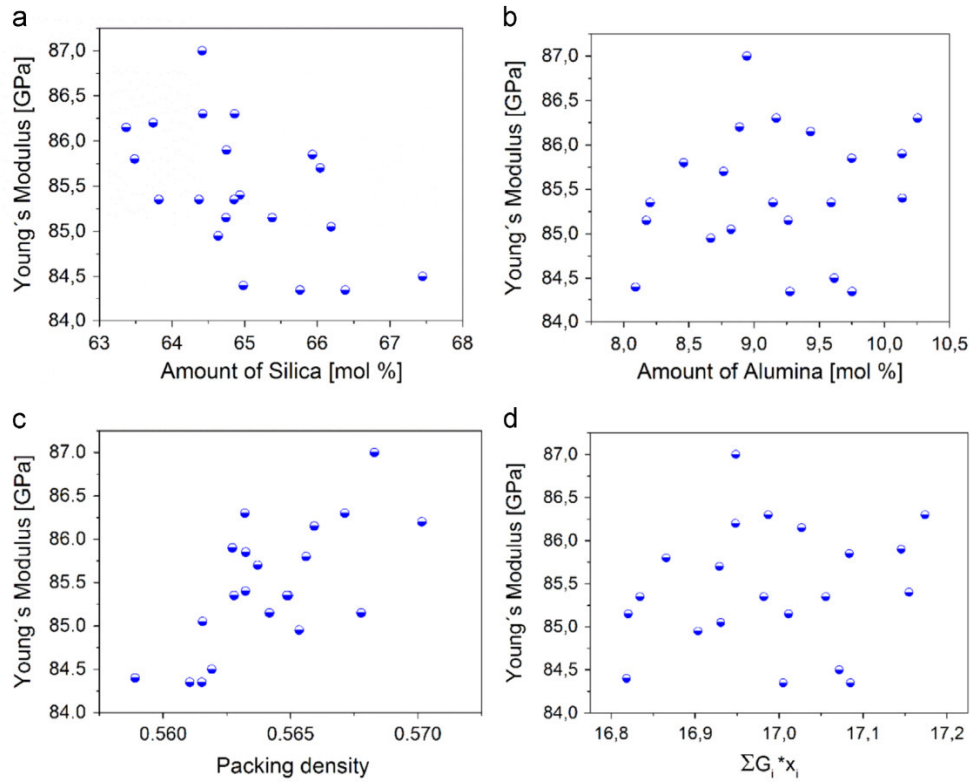


Fig. 7. Young's Modulus as a function of the silica/alumina concentrations (a)/(b), the packing density (c) and $\Sigma G_i \times x_i$ (d).

Since the Makishima and Mackenzie model (see below) suggested a correlation between Young's Modulus and V_p and the average strength of the chemical bonds in the glass, the Young's Modulus was also illustrated as a function of $\Sigma G_i \times x_i$, where G_i and x_i are the dissociation energy [kcal] per unit volume (cm^3) and the molar fraction of the i th component. As can be seen in Fig. 7(d), a certain trend between the Young's modulus and the strength of the chemical bonds is visible, even though it is not as pronounced as the effect of V_p and hence the density (which directly depends on V_p) on the elastic moduli of the glasses. So, it can be concluded, that Young's modulus is mainly affected by density and not by the average bond strength of the glass.

It should be noted, that Fig. 7(b) and (d) look very similar. This indicates, that the aluminum concentration has a strong effect on the average bond strength, at least for this set of glasses.

3.3.3.1. Prediction of Young's Modulus. The experimental results of the elastic moduli were compared with the prediction from existing empirical models. One of the most widely used calculation models is that proposed by Makishima and Mackenzie [1], which calculates Young's moduli E_{cal} of oxide glasses as a function of the packing density V_p of the chemical compositions of the glasses and the dissociation energy of oxide constituents per unit volume according to the following

equations:

$$E = 83.6 V_p \sum G_i x_i \quad (7)$$

where G_i is the dissociation energy [kcal] per unit volume (cm^3). The G_i -factor is obtained from the dissociation energy per unit volume

$$G_i = U_i \frac{\rho_i}{M_i} \quad (8)$$

where U_i is the dissociation energy [kcal] per mole of component i , ρ_i is its density, and M_i is the molecular weight. Their values were usually within 10% of those measured experimentally. The values for U_i , ρ_i , M_i and G_i are displayed in Table 2. Lin and Liu [15] found in their work, that using the density of quartz resulted in smaller deviations for low modulus glasses, whereas using the density of amorphous silica was better for the high modulus glasses. Therefore in this work, the density of amorphous silica was used as well. References [27,46] have found that with the Makishima/Mackenzie model, it has been possible to calculate the Young's moduli for many silicate glasses with an accuracy of $\sim 8\%$, in particular for values < 100 GPa.

The values calculated by the Makishima/Mackenzie model for the glasses of this study are between 78.4 and 81.3 GPa and therefore around 5 GPa smaller than the measured ones.

Rocherulle et al. [3] stated that the agreement of Makishima/Mackenzie model with measured calculations was good for a majority of their tested samples. However, they found that the correlation between the experimentally determined and calculated elastic moduli is not satisfactory for values which were greater than 100 GPa. In that case, calculated values are much smaller than the experimental ones. So some modifications were introduced for the packing factor of Makishima's Model, in which the factor G_i (see Eq. 7) was substituted by the calculated factors C_i (taken from Ref [3]). The authors found a better agreement with their experimental values particularly for values greater than 80 GPa. Under Rocherulle's tested glasses was also a glass with 60 mol% SiO₂, 30 mol% CaO and 10 mol% Al₂O₃, which is in the same composition range as the studied glasses. Its experimental Young's modulus was 86.2 GPa and the calculated value according to Makishima was 80.8 GPa (both similar to our results). This is why Rocherulle's refinement of Makishima's calculation model was also applied to the glasses even though the Young's Modulus of the glasses is only 85 GPa. The results are displayed in Fig. 8. These calculation gave values between 86.8 and 89.5 GPa, which is around 3 GPa higher than the measured data. The higher the modulus, the better is the estimation of Rocherulle, while the prediction of Makishima leads to increasing deviations to the real values and vice versa.

It should be noted that for the calculation of the moduli, the atomic radii determined by Pauling [40] as described by [1–3] were likewise used. But these radii do not take into account, in which coordination the ions occur. Especially for aluminum oxide this is a problem concerning peraluminous or peralkali melts.

Although the empirical equations were designed for the use of Pauling's radii, it makes no sense to use ionic radii given by other authors. Nevertheless, if the atomic radii by Shannon [41] are used (0.39×10^{-10} m, 0.72×10^{-10} m, 1.00×10^{-10} m, 0.26×10^{-10} m, and 1.35×10^{-10} m for Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Si⁴⁺, and O²⁻, respectively) the calculation of Young's Moduli results in values between 70 and 73 GPa and hence at least ten GPa lower than the experimental values.

Furthermore, both the calculations by the Rocherulle and the Makishima/Mackenzie model require the actual knowledge of the density, so that the prediction character is somewhat lost. Even a low relative error of $\pm 2\%$ of the estimated density values already results in a modulus change of ± 2.5 GPa. Therefore this cannot be considered as a good model calculation. Furthermore, an efficient model should also take the coordination of the ions into account.

Additionally, the Young's Modulus has been calculated by the method proposed by Priven [25] using Sciglass [31]. The values (81.7–83.4 GPa) are slightly higher than the values by Makishima and show the smallest difference with the experimental data. Considering the fact, that for the Makishima/Mackenzie and Rocherulle models a density has to be known or predicted and that the error of the models for density could not be fully eliminated by the model calculations, the final error of both estimation method will be even higher. The

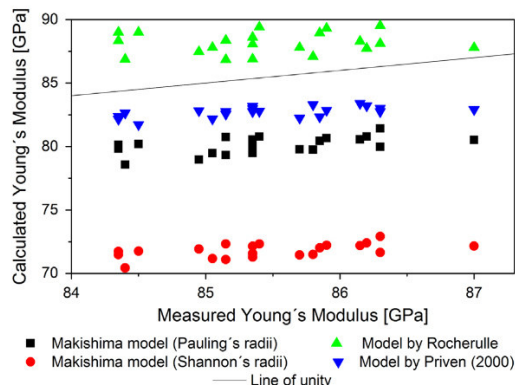


Fig. 8. Measured Young's Modulus versus model calculations.

estimation by Priven [31] is therefore considered to be the best method for the glasses within this glass composition range.

The reason for the discrepancy between empirical determined and theoretically estimated data could be because of structural changes. In principle, also oxygen ions might occur in other coordinations than twofold as simulated by Zheng et al. [47] in a thorough study. They concluded that structural defects such as non-bridging oxygen, triclusters and aluminum in fivefold coordination also might occur in considerable quantities within the studied glass systems. The authors reported a preference for non-bridging oxygens to be coordinated with Si⁴⁺-tetrahedra while Al³⁺-ions tend to be localized in more polymerized environment as network intermediate phases. Furthermore, oxygen triclusters are mostly composed of oxygen ions in threefold coordination, connecting three tetrahedral units (Al, Al, Al) or (Al, Al, Si). The probability of their formation increases with increasing Al₂O₃/SiO₂ ratio. The formation process is to some extent connected with that of aluminum in fivefold coordination. [47].

4. Conclusions

The design of new technologically important glasses requires a deep understanding of the key properties of the final product. Altogether, 21 glasses with compositions between 60.5 and 63 wt% SiO₂, 21.4 and 25.4 wt% CaO and 13.1 to 16.1 wt% Al₂O₃, were melted from pure raw materials. Various physical and mechanical properties of the glasses have been evaluated. The glass showed bulk densities between 2.599 and 2.667 ± 0.01 g cm⁻³, Young's moduli between 84 and 87 ± 1.5 GPa and dilatometric glass transition temperatures (T_g) from 777 °C to 794 ± 3 °C. The comparatively small variations of composition had only a small effect on the tested properties, although significantly larger than the estimated errors.

The density is not affected by different aluminum oxide concentrations, although increasing the amount of calcium oxide increases the density. The density decreases with increasing mean number of bridging oxygens per tetrahedron. The predicted values of the density by the different models are

around 2 to 5% lower than the experimental results. The packing density of the glasses calculated from Pauling's ionic radii in this study was between 0.558 and 0.570.

The ultrasonic phase velocities show no clear correlation with the number of bridging oxygens within the glasses, although the Poisson's ratio, which was derived from the phase velocities, correlates. It increases with the number of bridging oxygens, which is explained by the increasing network rigidity. The model predictions by Demkina [44] and Priven [25] for the phase velocities are not in agreement with the measured results for Poisson's ratio.

The Young's Modulus shows no correlation with the number of bridging oxygens within the network, which was not expected. However, it increases with increasing amount of the network modifier CaO and logically with decreasing amount of network formers SiO₂ and Al₂O₃.

The Makishima/Mackenzie model for calculation of Young's Moduli gives acceptable results if Pauling's atomic radii for the ions are used. With Shannon's calculated ionic radii (taking the coordination of the ions into account) the Makishima/Mackenzie model the agreement with the experimental data gets worse. The constant of 83.6 within the model's formula needs to be adapted empirically. Rocherulle's enhancement of the Makishima/Mackenzie theory gives higher values than the measurement, however, they are closer to the measured data. The semi-empirical model by Priven is also estimating lower values than those which were measured in this study, but they are closest in comparison to the other models.

Acknowledgment

This study was funded by 3B-The Fibreglass Company, S and T Center, Rue de Charneux, 59, 4651 Battice, and the Walloon Region, Belgium. The authors thank Yves Houet and Dimitri Laurent for measurement of the x-ray fluorescence data and helpful technical counsel.

References

- [1] A. Makishima, J.D. Mackenzie, Direct calculation of Young's modulus of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 12 (1973) 35–45.
- [2] A. Makishima, J.D. Mackenzie, Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 17 (1975) 147–157.
- [3] J. Rocherulle, C. Ecolivet, M. Poulain, et al., Elastic moduli of oxynitride glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 108 (1989) 187–193.
- [4] B.M. Abel, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, et al., Liquidus surface of MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-forming systems, *J. Non-Cryst. Solids* 363 (2013) 39–45.
- [5] G.A. Rankin, F.E. Wright, The ternary system CaO–Al₂O₃–SiO₂, *Am. J. Sci.* 39 (1915) 279 4th Series.
- [6] F.T. Wallenberger, A. Smrcek, The liquidus temperature; its critical role in glass manufacturing, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1 (2) (2010) 151–163.
- [7] F.T. Wallenberger, Design of Energy Friendly Glass Fibers, *Fiberglass and Glass Technology*, in: F.T. Wallenberger, P.A. Bingham (Eds.), Energy Friendly Compositions and applications, Springer Science and Business Media, New York, NY, 2010.
- [8] K. Koch, G. Trömel, G. Heinz, Das Zustandsdiagramm Al₂O₃–CaO–MgO–SiO₂ in poly thermischer darstellung, *Tonind. Ztg. Keram. Rundsch.* 99 (3) (1975) 57–62.
- [9] ASTM D578, Standard Specification for glass fibre strands, ASTM International, West Conshohocken, PA <http://dx.doi.org/10.1520/C0693> (www.astm.org).
- [10] L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, et al., The anorthite–diopside system: structural and devitrification study. Part II: Crystallinity analysis by the Rietveld–RIR method, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (11) (2005) 3131–3136.
- [11] N. Bilek, W. Porcham, M. Schlamadinger, G. Sprachmann, Glass based on silicon oxide and calcium oxide, 25.01.1995, EP0635461 (A1).
- [12] J.S. Jen, M.R. Kalinowski, An ESCA study of the bridging to non-bridging oxygen ratio in sodium silicate glass and the correlations to glass density and refractive index, *J. Non-Cryst. Solids* 38–39 (1980) 121–126.
- [13] A.A. El-Moneim, A. Alenezy, Structural and acoustic properties of lead silicate glasses doped with alkali and alkaline earth oxides, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 54 (5) (2013) 232–237.
- [14] A. Mohajerani, V. Martin, D. Boyd, J.W. Zwaniger, On the mechanical properties of lead borate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 381 (2013) 29–34.
- [15] C.-C. Lin, L.-G. Liu, Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses, *Phys. Chem. Miner.* 33 (2006) 332–346.
- [16] B. Poe, P.F. McMillan, C.A. Angell, R.K. Sato, Al and Si coordination in SiO₂–Al₂O₃ glasses and liquids: a study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations, *Chem. Geol.* 96 (1992) 333–349.
- [17] B. Mysen, P. Richet, *Silicate Glasses and Melts – Properties and Structure*, Elsevier, New York, 2005.
- [18] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [19] W. Löwenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92–96.
- [20] L.-G. Hwa, K.-J. Hsieh, L.-C. Liu, Elastic moduli of low-silica calcium aluminosilicate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 78 (1) (2003) 105–110.
- [21] M. Tiegel, R. Hosseinabadi, S. Kuhn, A. Herrmann, C. Rüssel, Young's modulus, Vickers hardness and indentation fracture toughness of aluminosilicate glasses, *Ceram. Int.* 41 (6) (2015) 7267–7275.
- [22] L.-G. Hwa, C.-L. Lua, L.-C. Liu, Elastic moduli of calcium aluminosilicate glasses studied by Brillouin scattering, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1285–1292.
- [23] Y.B. Saddeek, L.A.E. Latif, Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses, *Physica B* 348 (2004) 475–484.
- [24] M. DeGuire, S.D. Brown, Dependence of Young's modulus on volume and structure in alkali silicate and alkali aluminosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 270–273, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb18845.x>.
- [25] A.I. Priven, General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature, *Glass Technol.* 45 (2004) 244–254.
- [26] B. Bridge, N.D. Patel, D.N. Waters, On the elastic constants and structure of the pure inorganic oxide glasses, *Physica Status Solidi (a)* 77 (1983) 655.
- [27] S. Inaba, S. Fujino, K. Morinaga, Young's modulus and compositional parameters of oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (12) (1999) 3501–3507.
- [28] S. Inaba, S. Fujino, Empirical equation for calculating the density of oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (1) (2010) 217–220.
- [29] A. Fluegel, Global model for calculating room-temperature glass density from the composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (8) (2008) 2622–2625, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01751.x>.
- [30] K.C. Mills, L. Yuan, R.T. Jones, Estimating the physical properties of slags, *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 111 (10) (2011) 649–658 [online].
- [31] M.D.L. Sciglass® Sciglass, version 6 - 6, MDL Information Systems, Inc. San Leandro, 2006.

- [32] M. Allibert, *Slag Atlas*, 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
- [33] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd edition, Springer, Berlin Heidelberg, 1994.
- [34] ASTM C693-93, Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy, ASTM International, West Conshohocken, PA <http://dx.doi.org/10.1520/C0693>, www.astm.org.
- [35] A.B. Spierings, M. Schneider, R. Eggenberger, Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts, *Rapid Prototype J.* 17 (2011) 380–386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.09.015>.
- [36] J. Krautkrämer, H. Krautkrämer, *Ultrasonic testing of materials*, Springer, Berlin, Germany, 1969.
- [37] R. Hill, Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles, *J. Mech. Phys. Solids* 11 (5) (1963) 357–372.
- [38] H. Doweidar, Density–structure correlations in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses, *J. Non-Cryst. Sol.* 240 (1998) 55–65.
- [39] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, Correlation between radiative transition probabilities of Nd^{3+} and composition in silicate, borate, and phosphate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 3081–3086.
- [40] L. Pauling, *Nature of Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals*, 3rd edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
- [41] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751–767.
- [42] H. Scholze, *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin/Heidelberg/ New York, 1988.
- [43] M.S. Gaafar, S.Y. Marzouk, Mechanical and structural studies on sodium borosilicate glasses doped with Er_2O_3 using ultrasonic velocity and FTIR spectroscopy, *Phys. B: Condens. Matter* 338 (2007) 294–302.
- [44] M.B. Volf, *Mathematical Approach to Glass–Glass Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [45] G.N. Greaves, A.L. Greer, R.S. Lakes, T. Rouxel, Poisson's ratio and modern materials, *Nat. Mater.* 10 (2011) 823–836.
- [46] T. Rouxel, Elastic properties in materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3019–3039.
- [47] K. Zheng, Z. Zhang, F. Yang, S. Sridhar, Molecular dynamics study of the structural properties of calcium aluminosilicate slags with varying $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios, *ISIJ Int.* 52 (3) (2012) 342–349.
- [48] CRC Handbook of Chemistry and Physics, in: D.R. Lide (Ed.), 89th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- [49] K.H. Sun, Fundamental condition of glass formation, *J. Am. Ceram. Soc.* 30 (1947) 277.

3.2

U. Veit, Y. Houet, D. Laurent, C. Rüssel

“Viscosity and Liquidus Temperature of Ternary Glasses Close to the Eutectic Composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ System”

International Journal of Applied Glass Science, 7.3 (2016) 295–309

DOI <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12191>

Publikation: Viscosity and Liquidus Temperature of Ternary Glasses Close to the Eutectic Composition in the CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ System				
Beteiligt an				
	Ulrike Veit	Yves Houet	Dimitri Laurent	Christian Rüssel
Konzeption des Forschungsansatzes	x	x	x	x
Planung der Untersuchungen	x	x		
Datenerhebung Datenanalyse und -interpretation	x	x		
Schreiben des Manuskripts	x	x		x
Vorschlag Anrechnung Publikationsäquivalente	1,0			

Viscosity and Liquidus Temperature of Ternary Glasses Close to the Eutectic Composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ System

Ulrike Veit* and Christian Rüssel

Otto-Schott-Institut, Jena University, Fraunhoferstr. 6, Jena, 07743, Germany

Yves Houet and Dimitri Laurent

S and T Center, 3B-The Fibreglass Company, Rue de Charneux 59, Battice, 4651, Belgium

Thermal properties of ternary glass-forming systems within the known CaO–Al₂O₃–SiO₂ system were evaluated. Different glass compositions near the lowest eutectic composition (around a liquidus temperature of 1170°C) within the CaO–Al₂O₃–SiO₂ system were melted from pure raw materials. The investigated target range of compositions in wt% was between 60.5 and 63.5 SiO₂, 13.1 and 16.1 Al₂O₃, and 21.4 and 25.4 CaO. The chemical compositions, the glass transition temperatures, and the temperatures attributed to viscosities of 10³ dPa*s were determined experimentally. It was of special interest to obtain information of all these properties of the glasses and the effect of small composition changes hereon. The liquidus temperature changed less than expected for a composition close to the eutectic composition. Temperatures at a viscosity of 10³ dPa*s varied between 1263 and 1363 °C ± 6°C. A liquidus temperature of 1157°C ± 7°C (with a confidence interval of 95%) of the eutectic composition was found. The results reported here may be useful for understanding and improvement of the modeling within the CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass system.

Keywords: liquidus; phase transition; calcium aluminum silicate; glass forming; systems; viscosity; glass forming melts

Introduction

Numerous reports on the ternary system CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) are available in the literature.^{1–5} Glasses in the ternary CaO–Al₂O₃–SiO₂ system find their application in printed circuit boards, gems, and also glass fibers, especially for reinforcement, that is,

polymer matrix composites. Furthermore, they are used as reference glasses.^{5–8}

The liquidus temperature, T_{Li} , and the viscosity η at the temperature, at which the glass products are formed, are the most important properties during glass forming, especially if the glass is to be fiberized. The difference between the forming and the liquidus temperature ΔT is hereby of special interest and frequently used as first measure to estimate the tendency toward crystallization. The liquidus temperature, T_{Li} , is

*ulrike.veit@uni-jena.de

© 2016 The American Ceramic Society and Wiley Periodicals, Inc

defined as the highest temperature at which crystals are thermodynamically stable in contact with the melt; both the liquid and the solid state are in equilibrium at this temperature and all crystals dissolve above it.^{9,10} Therefore, the liquidus temperature is a very important parameter as in an industrial glass melt for commercial production, crystallization should not occur within the temperature range used for forming the glass, especially with respect to glass fiber production.^{11,12} In multi-component glass-forming systems, below T_{Liq} , but still above the solidus temperature, crystals form within a few hours and remain in equilibrium with a certain quantity of liquid.¹¹ The accurate knowledge of T_{Liq} is hence crucial to the effectiveness of the production process of glasses, because it affects the workability of the glass melt in case of temperature fluctuations below T_{Liq} which might induce devitrification. Thus, also the production costs are affected as T_{Liq} generally provides a clear indication of the minimum possible melting and forming temperature.¹⁰ In particular in multicomponent systems, small compositional changes can cause dramatic changes in the liquidus temperature.^{10,11}

The viscosity, η , strongly affects melting and fining conditions in glass furnaces.¹³ During glass-forming processes, the viscosity must be accurately controlled to maintain high product quality. Also the temperatures throughout the glass cooling schedule are predetermined by the viscosity. At the temperature, which should be used for fiber formation, glass melts have viscosities ranging from $10^{2.5}$ to $10^{3.5}$ dPa*s. The working temperature, which is that temperature attributed to a viscosity of 10^3 dPa*s, is generally accepted as fiber-forming temperature and often denoted as T_3 .¹²

Commercial experiences show that the forming temperature T_3 should be at least 50 K higher than T_{Liq} . But if ΔT is chosen too high, the energy costs are raised unnecessarily, which is of course unprofitable for the commercial glass production. In a previous own paper, it was shown by Veit¹⁴ that compositional changes within the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ glass system smaller than 3 wt% may shift the liquidus temperature by more than 20 K. This would have a huge impact on ΔT as well.

According to Kauzman,¹⁵ the glass-forming ability of a melt is strongly correlated with the equilibrium viscosity of the liquid at T_{Liq} —the liquidus viscosity (η_{liq}) of the system. A low T_{Liq} generally results in a high viscosity at the liquidus temperature and hence a large kinetic barrier to the atomic rearrangements nec-

essary for crystallization. This explains the coherence between the glass-forming ability and η_{liq} . Abel *et al.*¹ stated that the best glass-forming compositions are thus typically found close to eutectic compositions. It is therefore of crucial importance to have accurate knowledge of phase equilibrium diagrams for the glass-forming systems of commercial interest.

Models of T_3 and T_{Liq}

To reduce the time and expenses required for the experiments to obtain values for T_{Liq} and T_3 , thermodynamic calculations based on accurate thermodynamic databases have been used actively over the past 20 years. Thermodynamic modeling has been vigorously pursued together with the improvement of computational techniques and software.^{16–19}

In particular, the coupling of optimization by modeling and experiments could overcome the problems of the classical time-consuming experimental procedure. Based on preliminary simulation results, key conditions of experiments could be identified and the results of the latter could be subsequently used for the improvement of modeling. This way, the time and cost of the experiments would be saved and the phase diagrams and thermodynamic property can be obtained more rapidly to support the process improvement.

However, thermodynamic data are often unavailable, and while some thermodynamic models can accurately reproduce binary phase diagrams, their ability to predict multicomponent properties based on information from the existing binary systems is much more limited.^{1,16} Furthermore, it is (of course) strictly forbidden to extrapolate empirical models out of the range of the previous experiments, and hence, the accuracy of some model calculations of multicomponent systems can be quite low even just outside the assessed composition range.¹ Therefore, for most calculation methods of glass properties, it is customary to specify concentration limits for the different components (concentration ranges), within which it is possible to guarantee acceptable precision. A large variety of empirical and structural models are used in the literature to predict the viscosity of glass systems as a function of the temperature, especially for $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ compositions, for instance by Refs. 16 and 18–22. But most models include alkali oxides into their calculations and set minimum and maximum concentration limits for

each compound in the glass melts and hence the area of applicability of most methods is significantly restricted.

Due to all of these reasons, the error margin of the estimations is still high. Different models were examined by Zhang *et al.*²² within the CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂ system, and the mean deviation for certain viscosities between measured and estimated values for different slags was reported to be in the range from 19 to 450%. By contrast, Zhang *et al.*²³ reported mean deviations in the range from only 8% to 23% using his own proposed model, which had smaller errors than the models which were compared with. Gan *et al.*²¹ point out that his viscosity calculation model with a relative average error Δ of 0.211 (± 0.180) and the overall absolute error of 0.239 Pa*s is more accurate than previously published models with respect to both the relative and absolute errors.

Also the liquidus temperatures show a large mean deviation between the measured and calculated values. Mills,¹⁹ for example, pointed out that the mean uncertainty of his T_{Liq} calculation is ± 130 K; in some cases, the deviations were up to ± 500 K.

This might also be due to the fact that the liquidus temperatures and the composition dependency reported in the literature since 1915² (and used for the predictions) sometimes contradict each other. For example, for the lowest eutectic in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ system, various different glass compositions are reported (Table 1). This complicates the calculation of values of T_{Liq} and T_3 for a wide composition range. Therefore, it is often necessary to determine the thermal properties experimentally. Hence, for good glass-forming systems, especially T_{Liq} as a function of the composition has to be usually determined experimentally, despite the fact that it might be costly and time-consuming.

Due to the fact that it is of importance to have an accurate knowledge of ΔT and also of the viscosity, the models still need further improvement to enable more

precise estimations on glass properties such as T_3 and T_{Liq} . Hence, a correct value of T_{Liq} and also viscosities of the same composition is needed to improve the different model calculations.

For this work, glass compositions in the ternary system CaO–Al₂O₃–SiO₂ were prepared. Altogether, 21 glasses near the eutectic compositions with the liquidus temperature of 1170°C were melted and characterized. The viscosity and the liquidus temperature were evaluated for each glass composition. The densities and Young's moduli of these glass compositions were discussed in Ref. 24.

Experimental Procedure

The glass compositions of the 21 glasses are summarized in Table 2 and Fig. 1. Additionally, the different eutectic compositions found in the literature (see Table 1) are also included for better comparison.

Each component does not differ by more than 3 wt% from the eutectic composition of 62.0 wt% SiO₂, 23.4 wt% CaO, and 14.6 wt% Al₂O₃ reported in Fig 3.166 of Ref. 25. To check the reproducibility, the glasses 1, 8, and 15 have the same nominal composition, which is the same as the eutectic composition.

The glass samples of 350 g were prepared from pure raw materials: pure quartz of grain size C, CaCO₃, and Al(OH)₃ by Merck. The batches were mixed by manual shaking. Afterward, each powder composition was partially filled into a platinum crucible, put into a Kanthal furnace with MoSi₂ heating elements, and heated until the batch was fully sintered and further raw materials could be added. Then, the furnace was heated to a temperature of 1590°C and held for at least two hours for fining.

The melt was then, for fast cooling, fritted in 10 L of cold water, and afterward, the obtained glass was dried at 120°C. This was performed to ensure a

Table 1. Different Glass Compositions for the Same Eutectic Composition Found in the Literature

Eutectic composition	SiO ₂ [wt%]	CaO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	T_{Liq} [°C]	Reference
1	61.8	23.2	15.0	1170	Gentile <i>et al.</i> ²⁸
2	60.0	25.0	15.0	1148	Berman <i>et al.</i> ³⁶
3	61.9	23.1	15.0	1190	Eriksson <i>et al.</i> ²⁹
4	62.0	23.4	14.6	1170	Fig 3.166 ²⁵
5	61.9	22.9	15.2	1170	Koch <i>et al.</i> ⁴

Table 2. XRF Values (Error of ± 0.1 wt%) and Nominal Composition of the Glasses in wt%, Calculated Effective Molar Mass M_{eff} , Calculated Molar Volume V_M , and the Calculated Number of Bridging Oxygen per Tetrahedron BO/T

Glass	Nominal compositions			XRF - results normalized				M_{eff} [g/mol]	V_M [cm ³ /mol]	BO/T
	SiO ₂ [wt %]	CaO [wt %]	Al ₂ O ₃ [wt %]	SiO ₂ [wt %]	CaO [wt %]	Al ₂ O ₃ [wt %]	MgO [wt %]			
1	62.00	23.40	14.60	62.45	22.41	15.01	0.14	62.909	23.81	3.40
2	63.50	23.40	13.10	62.62	23.98	13.23	0.17	62.348	23.90	3.34
3	62.50	21.40	16.10	61.64	21.89	16.33	0.14	63.288	24.15	3.42
4	60.50	25.40	14.10	61.11	24.27	14.46	0.16	62.667	23.50	3.33
5	61.50	25.40	13.10	61.48	24.94	13.41	0.16	62.356	23.58	3.30
6	60.50	23.40	16.10	61.12	22.24	16.51	0.13	63.329	23.97	3.40
7	63.50	21.40	15.10	64.16	20.21	15.52	0.11	63.162	24.31	3.47
8	62.00	23.40	14.60	61.98	23.13	14.87	0.02	62.876	23.95	3.38
9	62.75	23.40	13.85	63.27	22.36	14.25	0.12	62.713	23.93	3.40
10	62.25	22.40	15.35	62.70	21.58	15.73	0.00	63.19	24.16	3.43
11	61.25	24.40	14.35	61.67	23.79	14.53	0.01	62.757	23.65	3.35
12	61.75	24.40	13.85	62.00	23.87	14.11	0.02	62.636	23.73	3.35
13	61.25	23.40	15.35	61.34	23.14	15.51	0.01	63.053	23.93	3.38
14	62.75	22.40	14.85	62.75	22.23	15.02	0.00	62.966	24.12	3.41
15	62.00	23.40	14.60	61.97	23.19	14.83	0.00	62.87	23.96	3.37
16	60.50	24.40	15.10	60.49	24.23	15.28	0.00	62.942	23.77	3.34
17	63.00	21.40	15.60	63.10	21.17	15.73	0.00	63.209	24.29	3.44
18	62.50	24.40	13.10	62.32	24.33	13.35	0.01	62.419	23.68	3.33
19	63.50	22.40	14.10	63.35	22.32	14.33	0.00	62.775	24.05	3.40
20	61.00	25.40	13.60	61.03	25.17	13.80	0.00	62.500	23.58	3.30
21	61.50	22.40	16.10	61.44	22.24	16.32	0.00	63.319	24.16	3.41

high homogeneity of the glass melt. The glass was then remelted at 1590°C for another three hours and subsequently cast in a preheated mold. Two heat-resistant steel (AL7) molds—coated with boron nitride as lubricant (using a spray)—were preheated to a temperature of 600°C. After pouring the glass melt into the mold, the bulk glass was given into a cooling furnace preheated to temperatures in the range of 800–850°C depending on the glass transition temperature T_g of the glasses in order to anneal the glass samples. The rest of the melt was again put into the Super-Kanthal furnace and, after melting, cast into the second mold and transferred into the same cooling furnace, and then gradually cooled in around 8 h. They were not annealed again. Because all glasses were cooled the same way, a comparison

of the densities and transition temperatures, T_g , can be made although the cooling history might slightly affect those properties.²⁶

The composition of each glass sample was studied by X-ray fluorescence (XRF) using a PANalytical MagixPro (4-kW Rh tube).

Determination of T_g , Viscosity, and T_{Liq}

The glass transition temperatures, T_g , were measured via dilatometry in the temperature range from 200 to 900°C using a heating rate of 5 K/min (dilatometer DIL 402 PC; NETZSCH-Gerätebau GmbH, Germany). For that purpose, cylindrical samples with a diameter of 8 mm and a length of about 20 mm were drilled out of the glass bulk.

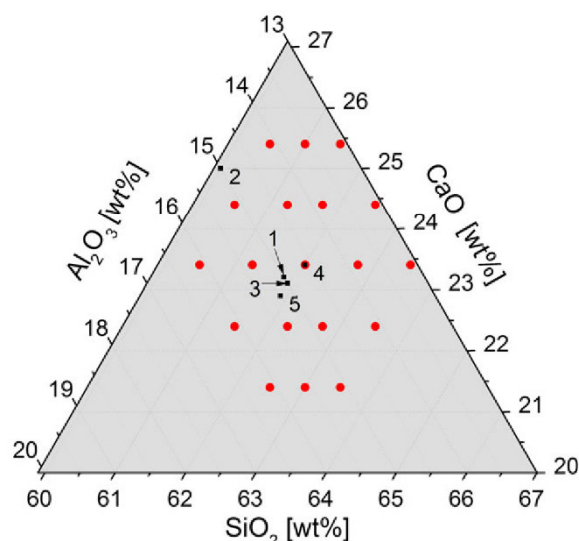


Fig. 1. Target composition (●) and the literature values for eutectic composition (■) (compare Table 1).

The viscosity was determined as a function of the temperature using rotation viscometry (Bähr VIS 403), and the data were evaluated using a polynomial fit with the software Origin 8.0 (OriginLab, Northampton, MA, USA). This test measured the torque required to maintain a constant rotational speed (two tests at 250 and 10 rotations per minute were performed) of a cylindrical spindle while submerged in a platinum crucible filled with exactly 13.8 cm³ of glass at a constant temperature. This torque was then converted to a viscosity and displayed automatically by the software. The viscosity was measured at air. The viscometer was calibrated using a DGG standard glass and tested with Advantex[®], a registered trademark of Owens Corning used under license. The accuracy of temperature in the viscometer is given with $\pm 0.1^\circ\text{C}$. The theoretical T_3 of Advantex[®] is 1173°C and was between 1170°C and 1177°C in the tests. In a diversity of tests with Advantex[®], it was found that a change in volume of up to 0.5 cm³ did not affect the viscosity measurement by more than 1°C . So this systematic error was minimal. As the glasses were slowly crystallizing glasses, a shift of viscosities due to small crystals within the melt could be ruled out as well. Overall, a maximum error of $\pm 6\text{ K}$ is assumed.

For the determination of T_{Liq} (following the ASTM standard procedure C829-81²⁷), crushed glass with a grain size smaller than 850 μm was put into a

platinum boat. The platinum boat was placed into an Orton tubular furnace with eight thermo couples for temperature observation and remelted at 1500°C for one hour. Afterward, the melt was crystallized in the temperature gradient furnace for 24 h and subsequently studied using an optical microscope. The position in the boat where the first crystals appear, going from high to low temperatures, was determined. This position is attributed to a certain temperature in the gradient temperature furnace which corresponds to T_{Liq} .

To test the accuracy and precision of the gradient furnace, the Standard Reference Glass NIST 1416 from the National Institute of Glasses and Technology for the calibration of gradient furnaces was used. This glass has a liquidus temperature of $1147 \pm 4^\circ\text{C}$. The experimental results of 1145°C and 1142°C correlate well the theoretical liquidus temperature, proving the right temperature regime within the used gradient furnace. Then, overall 49 trials with another glass with a similar composition to the tested glasses and a theoretical liquidus temperature of around 1220°C were performed in the furnace to test the repeatability of the measurement of T_{Liq} using the gradient furnace. The results varied between 1214°C and 1223°C with a mean value of 1218.7°C and a standard deviation of 2.7°C for this glass trial. If it is assumed that the values of these 49 samples are normally distributed; the measurement uncertainty is $\pm 7^\circ\text{C}$ at 3 SIGMA.

Results and Discussion

Chemical composition, XRF

In Table 2 and Fig. 2, the compositions determined by X-ray fluorescence (XRF) of each glass are compared with their target composition. The XRF values added up to at least 99.70 wt% and were normalized to 100 wt% for better comparison.

Up to sample seven, the calcium oxide and the silica concentrations show a shift of 0.5 wt% from the targeted composition. Beginning from glass 13, all XRF results show lower errors than $\pm 0.5\text{ wt\%}$. The glass samples 1 to 7 and 9 also had magnesium concentrations in the range from 0.12 to 0.17 wt%, while the other samples possessed magnesium concentrations $\leq 0.03\text{ wt\%}$. As there was no change of raw materials, these results cannot be explained. For that reason, the compositions 8 and 15 which were very similar were used to check the reproducibility.

In Fig. 1, the chemical compositions calculated from the batch, as well as the analytically determined compositions, are illustrated in a ternary diagram. The glass systems 8 and 15 have compositions close to the compositions 1, 3, and 5 in Table 1.^{4,28,29}

In the following, the XRF data will be used for further correlations with the investigated thermal properties.

Glass transition temperatures (T_g)

The glass transition temperatures, T_g , of the glasses are summarized in Table 3. The transition temperatures of these 21 glasses vary between 777 and 794°C. As stated in Ref. 30, the relaxation times of glasses at T_g are only 1–2 min. Within that time, the residual stresses in the glasses are gradually eliminated with increasing annealing time. As all glass transition temperatures are below 800°C, the right cooling temperature of the cooling furnace was chosen and the glasses can be considered as relaxed.

The T_g of the glasses 8 and 15 with almost identical compositions are 779 and 782°C, respectively. Also due to the limitations of the calculation with the tangent method in the analysis program applied an absolute error of ± 3 K has to be considered. Hence statistically, the results can be seen as identical values. The analytical error also explains the temperatures deviations of T_g of the similar compositions 9 (782°C) and 19 (786°C). The glasses 6 and 21 have glass transition temperatures of 786 and 789°C even though they show larger composition variations.

As already found by Takahashi,³¹ T_g tends to increase with increasing $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ molar ratio (ACMR). This was found also in this glass series as

shown in Fig. 3. However, this is only a slight increase which is probably due to the comparatively small variations in the compositions. It is also visible that a higher concentration of silica in the glass compositions increases the glass transition temperature. For example, the compositions 6 and 17 with a similar ACMR of 0.408 have transformation temperatures of 786 and 794°C with 64.4 mol% (61.1 wt%) and 66.4 mol% (63.1 wt%), respectively. Also the glass 8 with 64.9 mol% (62.0 wt%) silica and a T_g of 779°C has the same ACMR of 0.353 as glass 19 with a higher silica concentration of 66.2 mol% (63.4 wt%) and hence a higher T_g of 786°C. Properties that are determined by bond strength depend on compositional variables such as Si/Al ratio. Substitution of Si^{4+} by Al^{3+} weakens the bonds between the tetrahedrally coordinated cation and oxygen and affects any property that depends on the bond strength.³² This means, if more aluminum or calcium and hence less silica is in the glass melt, the bond strength is weakened. This is the reason of lower glass transition temperatures of the glasses with the lower silica concentration. This is in total agreement to the results of this paper.

Prediction of Glass Transition Temperatures: The measured data was compared to different model calculations where the tested glass systems were not exceeding the limits of applicability. Most of the calculations specified concentration limits for the different components (concentration ranges), within which it is possible to guarantee acceptable precision; only a few are useful for glasses without any alkalis. The calculations by Priven's methods³³ are based on semi-empirical formulae similar to the chemical equilibria equations, whereas the method Priven 2000 is a newer version of Priven

Table 3. Measured Glass Transition Temperatures (T_g) (Estimated Error ± 5 K), Forming Temperatures (T_3) (Deviation Error ± 6 K), and Liquidus Temperatures (T_{Liq}) (Standard Deviation: $\pm 3^\circ\text{C}$) of the Studied Glasses

Glass	T_g [°C]	T_3 [°C]	T_{Liq} [°C]	Glass	T_g [°C]	T_3 [°C]	T_{Liq} [°C]	Glass	T_g [°C]	T_3 [°C]	T_{Liq} [°C]
1	784	1346	1203	8	779	1310	1170	15	782	1325	1157
2	781	1341	1199	9	782	1332	1192	16	778	1298	1180
3	792	1358	1203	10	785	1345	1208	17	794	1346	1178
4	777	1309	1207	11	781	1306	1170	18	778	1289	1193
5	779	1263	1207	12	782	1320	1171	19	786	1344	1165
6	786	1348	1189	13	782	1320	1203	20	780	1286	1181
7	792	1363	1214	14	788	1329	1180	21	789	1324	1206

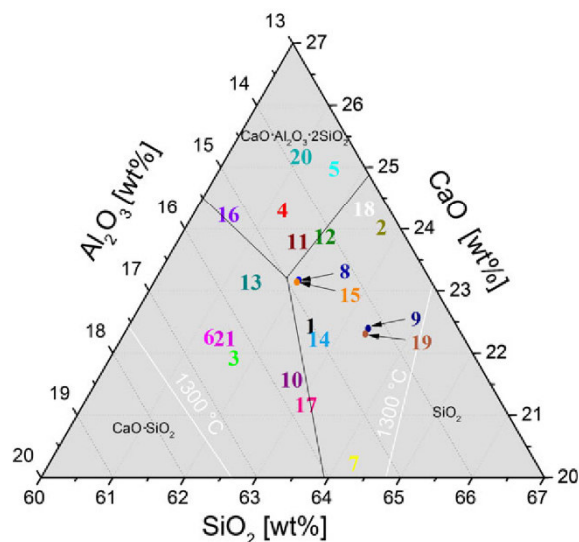


Fig. 2. XRF results of glasses. Black lines are phase boundary curves, and white lines are isotherms, after Gentile and Foster.²⁸

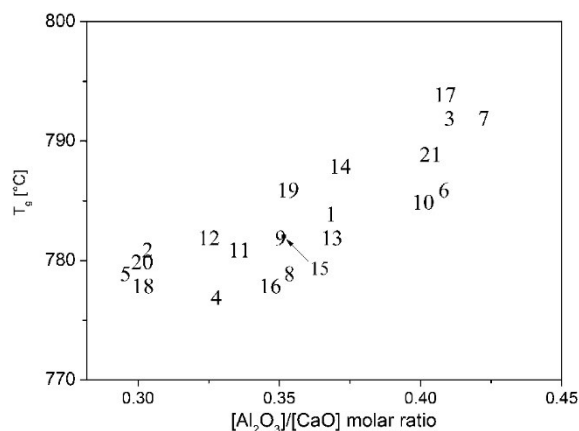


Fig. 3. Glass transition temperature T_g as a function of $[Al_2O_3]/[CaO]$ molar ratio (ACMR).

98. The calculated values of T_g are compared with the corresponding experimentally measured values in Fig. 4. The straight line in this figure is the line of 1:1 correlation (i.e., has a slope of unity). The figure clearly shows that the glass transition temperatures calculated with “Priven 98” are around 65 K higher than the measured values. The values calculated via “Priven 2000” is only around 10 K higher than the experimental results. If the glasses were cooled slowly, the glass

transition temperatures would slightly decrease (further discussion including the densities of the glasses can be found in Ref. 24 by Veit). This means that the values calculated by Priven are too high. However, the method Priven 2000 is showing very similar results to the experimental data with a mean relative error of only $\pm 1.35\%$.

The Temperature T_3 at which the Viscosity is 10^3 dPa*s

In Table 3, the T_3 values for the glasses are summarized. It is seen that the comparatively small changes in the chemical composition cause a huge variation of the temperature at the viscosity of 10^3 dPa*s and hence also of the working temperatures. The data vary from 1263°C (glass 5) to 1363°C (glass 7), that is, by 100 K, even though glasses with only small changes in the composition were studied. All viscosity curves had similar slopes. The glasses 1, 6, 10, and 19 show almost identical values for T_g and T_3 which were within the confidence interval even though their compositions differ. This is similar for the glass systems 12, 13, 15, and 21. The T_3 temperatures of the similar compositions show a greater shift from each other: Glass 8 with 1310°C and glass 15 with 1325°C have a difference of 15 K, and glass 9 with 1332°C and glass 19 with 1344°C a shift of 12 K. This cannot be explained. In test runs, which used two samples of the same glass melt, identical values were obtained. Even a remelt of one of the glasses gave similar results.

In Fig. 5, the T_3 temperatures of the glasses are illustrated as a function of the measured composition by XRF in a ternary phase diagram.

The coloring of the temperatures vary from the lowest value of T_3 for glass 5 with 1263°C (blue) and the highest glass fiber-forming temperature for composition 7 with 1363°C (red). The coloring of the area is simulated by the software: The adjacent values next to each other are connected directly by an imaginary straight line. The temperature difference of the values is then taken and the temperature gradient between them is arranged with a linear change of the color. This is performed with all neighboring composition values. The higher the number of values within a region, the more exact is the arrangement/disposition. This coloring is a guide for the eye.

From this figure, the effect of the calcium oxide concentration on the viscosity of the glass melt is

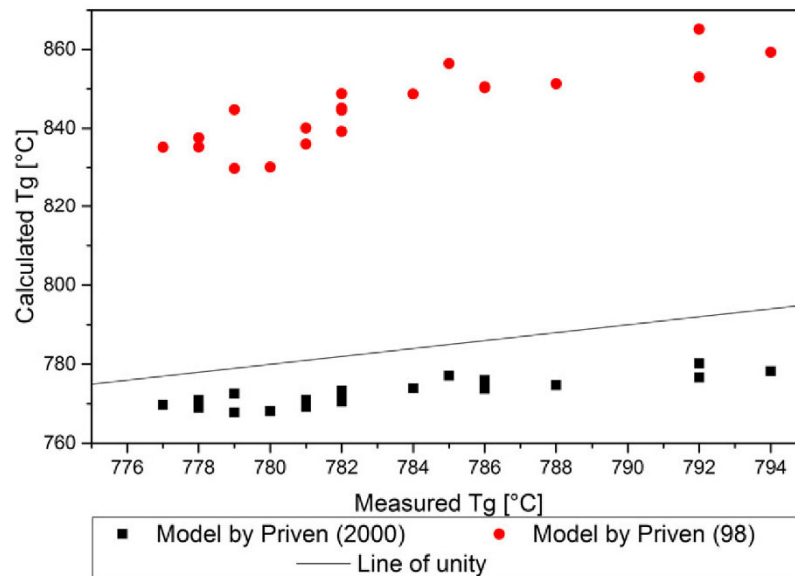


Fig. 4. Measured T_g versus model calculations by Priven³³ via SciGlass.³⁴

clearly visible. The higher the CaO concentration in the glass melt, the lower is the temperature, attributed to a melt viscosity of 10^3 dPa*s. Also, a trend to higher temperatures with increasing Al_2O_3 concentration is observed. An increasing SiO_2 concentration does not seem to affect T_3 significantly. This effect is in agreement with previous reports in the literature.²⁶

Prediction of T_3 Temperatures: The measured data sets were compared to different model calculations at which the tested glass systems were not exceeding the limits of applicability. In analogy to the model calculations for T_g , only a few are useful for glasses without any alkalis. The calculations by Priven's methods³³ are based on semi-empirical formulas similar to the chemical equilibria equations, whereas the method by Urbain *et al.* is a polynomial approximation. They were calculated via SciGlass software.³⁴ In Fig. 6, the calculated values are plotted versus the measured results. As shown in the figure, all estimated values are higher than the measured data, because all are above the ideal curve. Interestingly, the older version of Priven's³³ calculation "Priven 98" is resulting in more exact values. The maximum shift between measured and estimated values is 50 K with an mean error of 15 K, whereas the method "Priven" 2000 has a maximum shift of 183 K with a

mean deviation around 140 K from the experimental data. The relative error of Priven 98 is 1.0%, whereas Priven 2000 has a relative error of 10% from the measured values. The approximation by Urbain *et al.*³⁵ with the relative error of 6.5% and a mean error 90 K is in between those two methods. It should be noted that in commercial glass production, the exact knowledge of viscosity data is important because it may save energy and money. If the viscosity is too low—especially in the glass fiber industry—because the calculated data give too high values, drops instead of fibers might be formed to reduce the surface tension. This would stop the process of fiber drawing. In an industrial process, the difference between crystallization temperature and fiber-drawing temperature needs to be at least ≥ 50 K, but not too high either. Hence, an overestimation of T_3 might result in testing a glass with a higher theoretical liquidus temperature (taken from phase diagrams) and therefore losing time and money. Hence, both the Urbain *et al.* and Priven 2000 methods should further be improved before they can be used for the estimation of T_3 of reinforcement fiber glass melts. The estimation by Priven 98 with the mean error of 15 K is therefore considered to be the best method for estimation of T_3 for the glasses within this glass composition range.

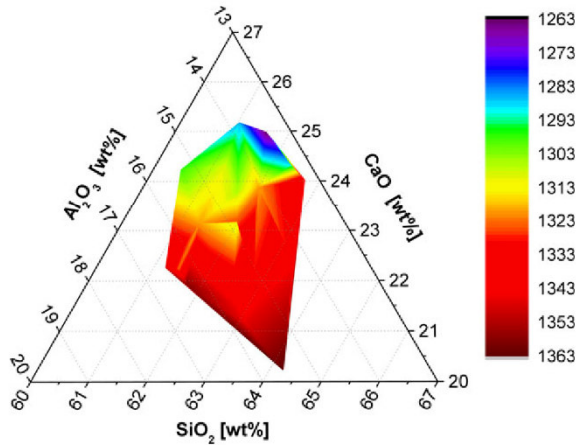


Fig. 5. Forming temperature T_3 ($^{\circ}\text{C}$) as a function of the composition.

Liquidus Temperature T_{Liq}

The liquidus temperatures determined via a tubular gradient furnace are summarized in Table 3 and Fig. 7. Within the area of interest, the temperatures vary between 1157 $^{\circ}\text{C}$ for glass 15 and a maximum value of

1214 $^{\circ}\text{C}$ for composition 7. The liquidus temperature within the investigated area of the eutectic composition is lower than reported in the references so far. The given composition of Ref. 36 is outside the examined composition area, but neither the calculated nor the measured data by Berman *et al.*³⁶ can be considered to be the real eutectic composition regarding the results of this work. Considering that the eutectic area is not close to Berman *et al.*'s³⁶ composition, the liquidus temperature of only 1148 $^{\circ}\text{C}$ is probably also not accurate. The lowest determined value of 1157 $^{\circ}\text{C}$ for glass 15 with 61.97 wt% SiO_2 , 23.19 wt% CaO , and 14.83 wt% Al_2O_3 is closest to the eutectic compositions reported by Ericsson *et al.*²⁹ and Koch *et al.*⁴ (compare Fig. 5). But Eriksson and Pelton had found a T_{Liq} of 1190 $^{\circ}\text{C}$, which is 33 K higher than the liquidus temperature determined in this work. The T_{Liq} of glass 8 with a composition of 61.98 wt% SiO_2 , 23.13 wt% CaO , and 14.87 wt% Al_2O_3 was determined with 1170 $^{\circ}\text{C}$ and is very close to the glass compositions reported by Ericsson *et al.*²⁹ and Gentile and Foster.²⁸ The liquidus temperature of 1170 $^{\circ}\text{C}$ at the composition found by Koch *et al.*⁴ is in agreement with our values (around 1175 $^{\circ}\text{C}$). This is also the case for the

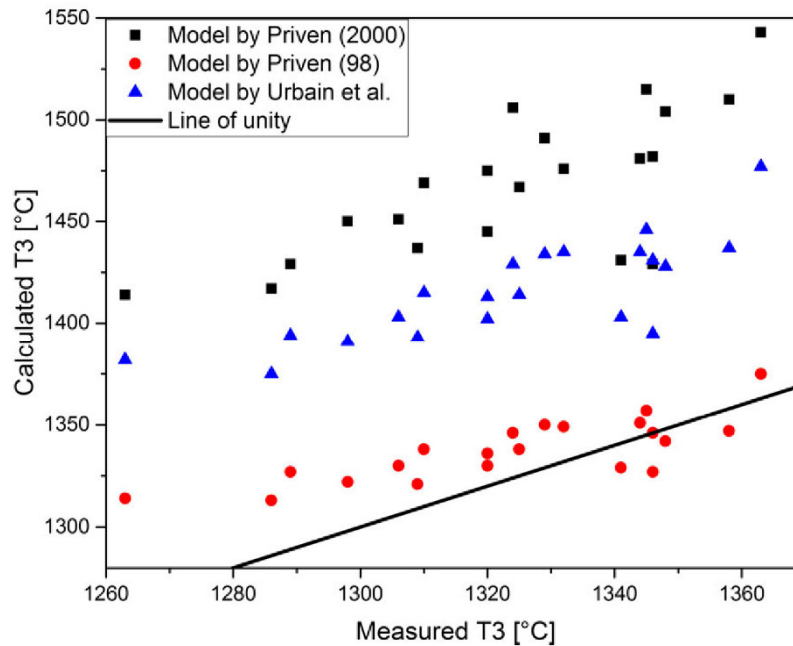


Fig. 6. Measured temperature at which viscosity is $10^3 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ versus model calculations by Priven³³ and Urbain *et al.*³⁵ via Sci-Glass.³⁴

composition reported in Ref. 25 which is situated in the area of around 1170°C as well.

Whereas glass 9 had a T_{Liq} of 1192°C, glass 19 has a value of only 1165°C. Considering the fact that liquidus temperatures of the glass compositions similar to glass 19 are around 1190°C and the standard deviation of the repeatability test was 3 K, 1165°C must be an incorrect value. Even if the ± 7 K at 3 Sigma is taken into account, the deviation between 1165 and 1192°C cannot be explained by the error limits.

Also the value of glass 17 is lower than those of glasses with similar compositions. This glass composition is situated on the phase boundary curve (from Ref. 28) where both pseudowollastonite ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) and tridymite might precipitate in equilibrium (compare Fig. 2). The liquidus temperatures are known to be lower near the boundary curves which could be an explanation for the lower crystallization temperature assessed for this glass composition. The glasses 12 and 16, which had lower liquidus temperatures than the adjacent compositions, are also on one of these binary eutectic curves.

As mentioned, model calculations within commercial data bases are usually only applicable in a specific range of compositions. For instance, the missing alkali oxides and therefore high aluminum concentrations and or the high calcium oxide concentration in the studied glasses are both exceeding the concentration limits of 0 to 20 mol% of CaO (tested glasses is between 22.8 and 28.1 mol%) and not reaching the

minimum amount of 10 mol% of ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) in the predictive calculation method of liquidus temperature by Fluegel.³⁷ The calculation model used by SciGlass³⁴ states that an error of 250°C is possible; hence, this calculation method is not suitable at all. Thermochemical calculations using FactSage software [Thermochemical Software for Windows developed by Thermfact Ltd. (Montréal, Canada) and GTT Technologies (Herzogenrath, Germany)] suggest a lowest liquidus temperature of 1184°C for the eutectic composition of 63.855 mol% SiO_2 , 27.9394 mol% CaO, and 8.205 mol% Al_2O_3 . This is higher than the liquidus temperatures reported by the references.^{4,25,28,29,36} This composition is very similar to the composition of glass 5 with 63.818 mol% SiO_2 , 27.734 mol% CaO and 8.201 mol% Al_2O_3 . However, the experimental T_{Liq} of this glass composition was 1207°C. The difference might be explained by the fact that the software calculates the crystallization and slag temperatures assuming that the material will fully crystallize. But in the tested glass compositions, a residual part of amorphous material was found in X-ray diffraction measurement. This could explain the mismatch between calculation via FactSage and the measured data.

A T

Obviously the composition changes of 4 mol% SiO_2 , 5.3 mol % CaO, and 2.1 mol% Al_2O_3 have a greater effect on the forming temperature at the viscosity of 10^3 dPa*s than on the crystallization of the glasses. Where T_3 showed deviations of 100 K, T_{Liq} changed only around 60 K.

In Fig. 8, the difference ΔT between the forming (T_3) and the liquidus temperature (T_{Liq}) as a function of composition is displayed. It is visible that in the area of the eutectic composition, the difference between the two temperatures is around 140–160 K, which is twice the required value (50 K). But an even larger ΔT of around 200 K was achieved in the area of lower concentrations of CaO. Because of the decreasing concentration of calcium oxide and hence an increasing viscosity, the forming temperature T_3 is also increased. Because all tested glass compositions show a ΔT higher than 50 K, they would all be suitable for glass fiber-forming processes. To be on the safe side while forming the glass melt, a temperature difference of ≥ 70 K is advantageous, which then excludes glass 5 with a ΔT of 56 K.

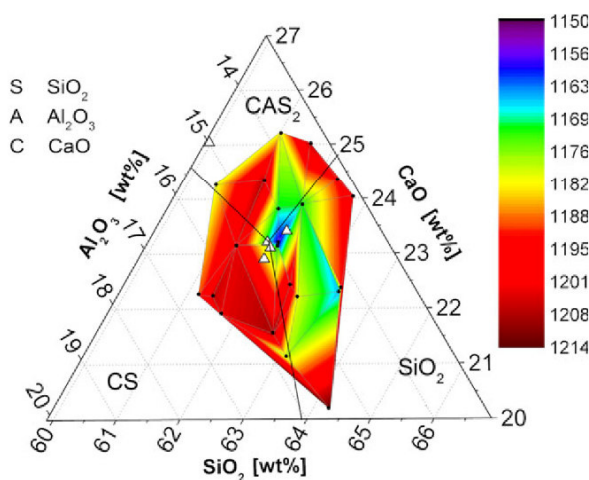


Fig. 7. Liquidus temperature T_{Liq} (°C) as a function of the composition with literature values from Table (Δ).

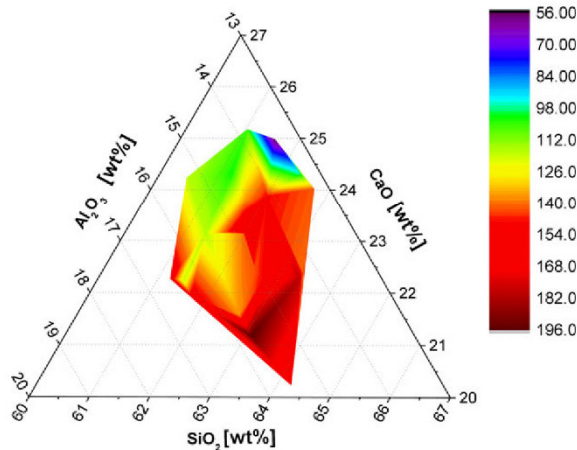


Fig. 8. $\Delta T = T_3 - T_{Liq}$ (K) as a function of composition.

But as already mentioned, a higher ΔT is not the only parameter to consider. The higher the forming temperature of the glass melt is, the more energy is needed to produce the final product. Nevertheless, all compositions with a ΔT higher than 80 K could be adjusted easily. With minor additions of alkali oxides such as lithium oxide, sodium oxide, or potassium oxide, T_3 could be lowered without changing T_{Liq} considerably.

Small changes in the composition cannot be avoided in the commercial glass production and therefore a composition range with the smallest risk to failure needs to be chosen. The best working area for the glass melts should be within the green zones in Fig. 8, because the liquidus temperatures do not change significantly (around 10 K) compared to the composition range around the eutectic composition (around 125 K even if composition changes are only 0.5 wt%). The working temperature is changing similarly in both regions. A component change of 0.5 wt% is leading to a temperature change of 20 K which has only a slight effect on the viscosity.

Dependency of Properties on the Structure

Al^{3+} has been found to have different coordination numbers in $SiO_2-Al_2O_3$ and alkali-free aluminosilicate glasses and melts.^{32,38} In studies on the structure of alumina silicate glasses, it has been shown that aluminum is mostly incorporated into the glass network as $[AlO_4]^-$ -tetrahedron which acts as a network former

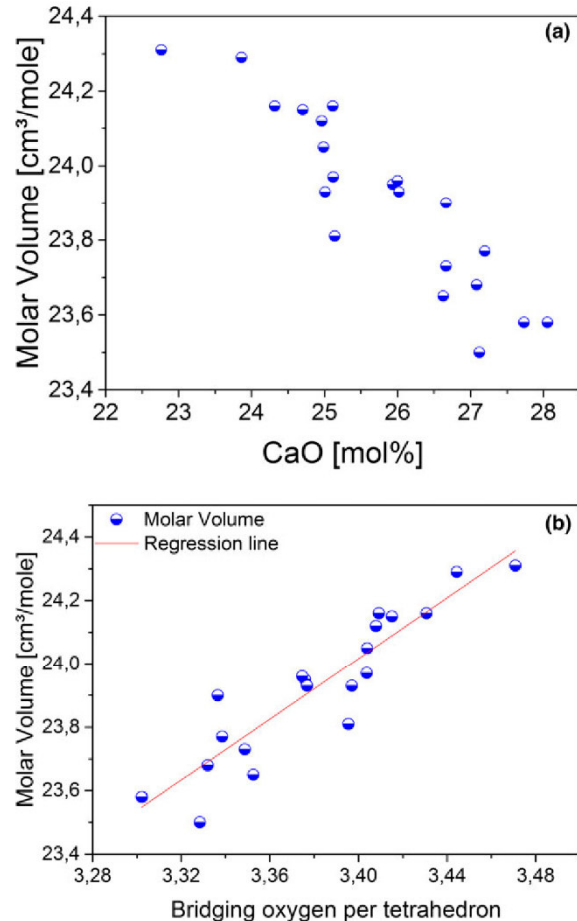


Fig. 9. (a) Molar volume as a function of the number of bridging oxygen per tetrahedron and the amount of calcium oxide in the glass. (b) Molar volume as a function of the number of bridging oxygen per tetrahedron. Line: regression line.

as long as the molar concentrations of alkali or alkali earth oxides equal or exceed that of alumina.^{30,39} The negative charges of $[AlO_4]^-$ tetrahedra need to be compensated by positively charged cations.³⁹ For peralkaline or metaluminous glasses, it is assumed that all aluminum units form tetrahedra with 4/2 bridging oxygen. The average number of bridging oxygen per network forming $[SiO_4]$ and $[AlO_4]^-$ tetrahedron (BO/T) can then directly be calculated from the chemical composition and is a simple measure of the connectivity and rigidity of the glasses.^{32,39} The average number of bridging oxygens per tetrahedron is displayed in Table 2.

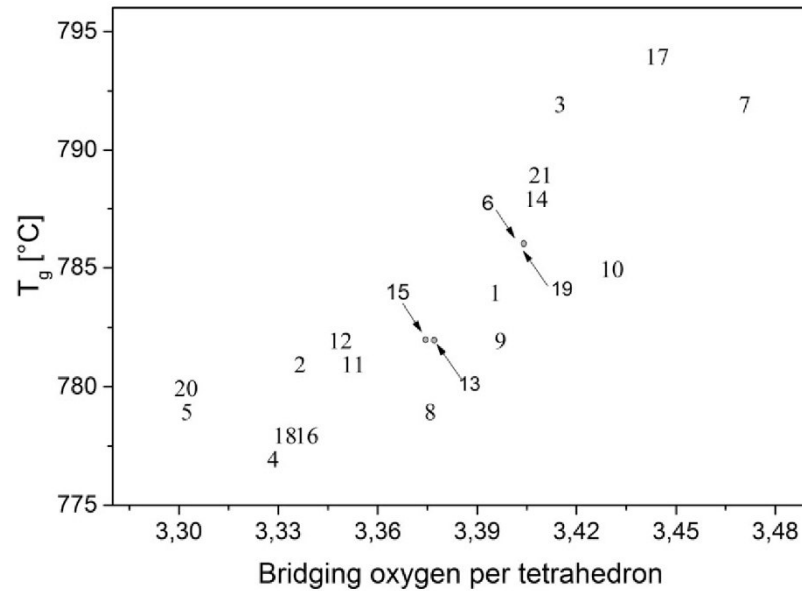


Fig. 10. The measured glass transition temperature as a function of the theoretically calculated number of bridging oxygen per tetrahedron.

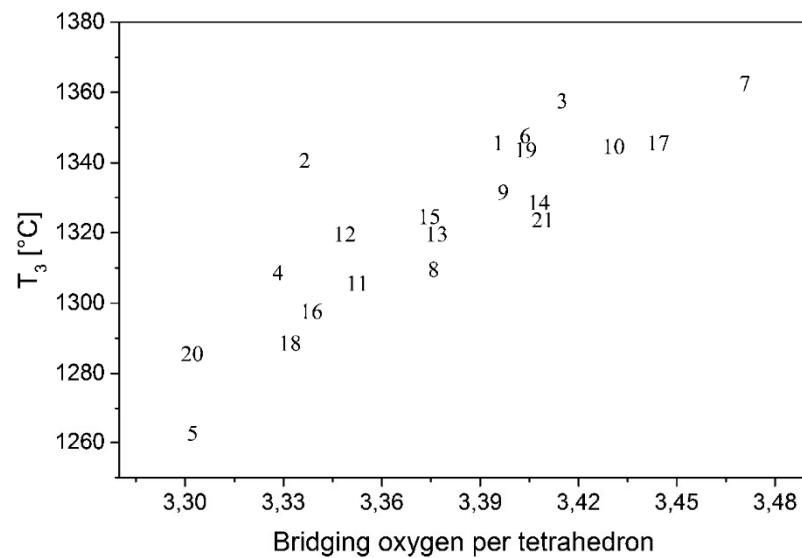


Fig. 11. The temperature at which the melt has a viscosity of 10^3 dPa*s as a function of the theoretically calculated number of bridging oxygen per tetrahedron.

All glasses have a ratio of calcium oxide to aluminum oxide larger than 1, which means all tested samples have a peralkaline composition. These peralka-

line compositions with more calcium oxide than aluminum oxide have non-bridging-oxygen sites due to the excess of calcium. The higher the excess of calcium,

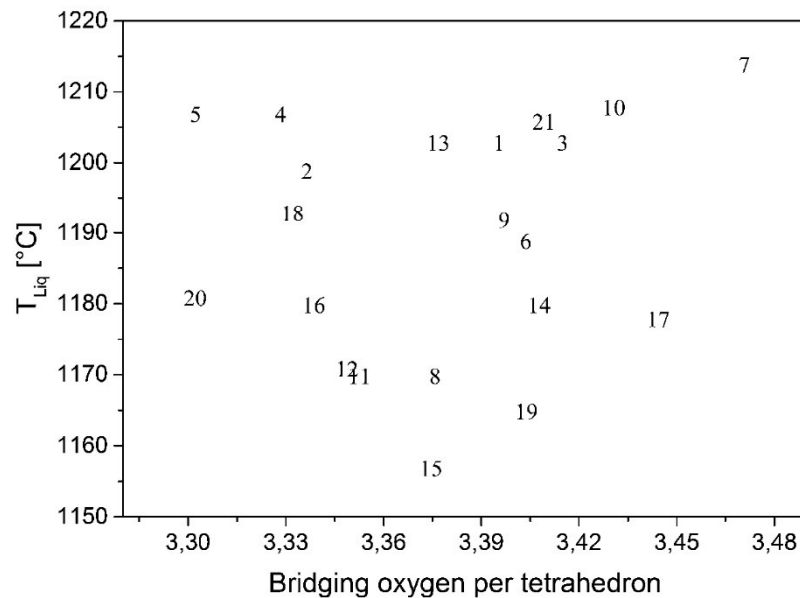


Fig. 12. The liquidus temperature as a function of the theoretically calculated number of bridging oxygen per tetrahedron.

the lower is the number of non-bridging-oxygen sites. The smaller the number of bridging oxygen per tetrahedron (BO/T), the more pronounced is the weakening of the glass structure. In Figs 10–12, the measured properties are plotted against the BO/T number.

In Fig. 9, the correlation between an increasing number of bridging oxygens and the molar volume is shown. In Fig. 9b, it is visible that the molar volume is decreasing with an increasing concentration of calcium oxide. At a first glance, this appears as a contradiction, because the molar volume should increase, if a more opened network structure occurs due to the increasing number of network modifiers. However, it can be explained as follows: The high atomic weight of the network modifier CaO increases the molecular weight of the glasses (numerator) stronger than the volume of the network (denominator) is increased. So the fraction of the molecular weight of the glass and the molar volume is increasing. Additionally, calcium oxide is not directly incorporated into the network but into the cavities, which also explains the lower volume increase.

In Figs 10 and 11, the strong correlation between T_g and T_3 with BO/T is visible. The higher the number of bridging oxygens within the network of the glass samples, the higher are the glass transition and T_3 - temperatures. Bridge *et al.*⁴⁰ already mentioned that

cross-linking density and therefore the number of bridging oxygen per tetrahedron also provide the key to understand the melt viscosity: If more cross-links are present, a larger number of bonds are required to be ruptured before viscous flow can take place by relative motion of large segments of the network. This means for a glass with a larger BO/T value, a higher temperature is needed to reach the same viscosity as a glass with smaller BO/T. This also applies to the glass transition temperature.

In Fig. 12, the liquidus temperature is displayed as a function of the number of bridging oxygens. But no correlation is visible in this case. This might be due to the fact that different primary phases, such as SiO₂, anorthite, and CaO*SiO₂, should crystallize in the respective glass compositions according to the phase diagrams by Refs. 2,4,28,29,36. The primary crystalline phase has a strong impact on the liquidus temperature, obviously overcompensating the direct effect of structure.

Conclusion

The design of new technologically important glasses requires a deep understanding of the effect of

composition on key properties of the final product. Altogether, 21 glasses with compositions between 60.5 and 63 wt% SiO₂, 21.4 and 25.4 wt% CaO, and 13.1 to 16.1 wt% Al₂O₃ were melted from pure raw materials. The composition of each glass sample was studied by X-ray fluorescence. This was performed to ensure correct comparison of composition and its influence on the thermal property values. The glass transition temperature T_g , the forming temperature at a viscosity of 10^3 dPa*s T_3 , and the liquidus temperature T_{Liq} of the glasses were evaluated. T_g ranged from 777 to 794°C. T_3 varied between 1263 and 1363°C and T_{Liq} between 1157 and 1214°C. Every glass composition met the safety requirements of ΔT with at least 50 K. A lower eutectic composition than reported previously was found to be at 61.97 w% SiO₂, 23.19 w% CaO, and 14.83 w% Al₂O₃ with a liquidus temperature of 1157°C. The molar volume increases with increasing number of bridging oxygen. It also decreases with increasing amount of calcium oxide within the glass systems. T_g and T_3 are clearly correlating with the number of bridging oxygens, whereas T_{Liq} shows no correlation. The different model calculations of T_g and T_3 showed shifts between 20 and 180 K, so they need further improvement. The results reported here may be useful for understanding and improvement of the modeling within the CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass system.

Acknowledgment

This study was funded by 3B-The Fibreglass Company, S and T Center, Rue de Charneux 59, 4651 Battice, Walloon Region, Belgium.

References

1. B. M. Abel *et al.*, "Liquidus Surface of MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ Glass-Forming Systems," *J. Non-Cryst. Solids*, 363 39–45 (2013).
2. G. A. Rankin and F. E. Wright, "The Ternary System CaO–Al₂O₃–SiO₂," *Am. J. Sci.*, 39 1–79 (1915).
3. F. T. Wallenberger, "Design of Energy Friendly Glass Fibers, Fiberglass and Glass Technology," *Energy Friendly Compositions and Applications*, eds., F. T. Wallenberger and P. A. Bingham. Springer Science and Business Media, New York, NY, 28–36, 2010.
4. K. Koch, G. Trömel and G. Heinz, "Das Zustandsdiagramm Al₂O₃–CaO–MgO–SiO₂ in Polythermischer Darstellung," *Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch.*, 99 57–62 (1975).
5. J. W. Shin, W. Wilschmann and R. Conradt, "Thermochemical And Physical Properties Of Glasses Based On The System CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂," *Phys. Chem. Glasses*, 46 128–131 (2005).
6. ASTM D578, Standard Specification for glass fibre strands, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2013) DOI: 10.1520/D578, www.astm.org.
7. L. Barbieri *et al.*, "The Anorthite–Diopside System: Structural and Devitrification Study. Part II: Crystallinity Analysis by the Rietveld–RIR Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 3131–3136 (2005).
8. N. Bile, W. Porcham, M. Schlamadinger and G. Sprachmann, Glass based on silicon oxide and calcium oxide. EP0635461 (A1) 25.01.1995.
9. ASTM C 829-81 (2015), Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by Gradient Furnace, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org, DOI: 10.1520/C0829-81R15.
10. M. Cable and J. W. Smedley, "Liquidus Temperatures and Melting Characteristics of Some Earlier Container Glasses," *Glass Technol.*, 28 94–98 (1987).
11. F. T. Wallenberger and A. Smrcek, "The Liquidus Temperature; Its Critical Role in Glass Manufacturing," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 1 151–163 (2010).
12. F. T. Wallenberger, R. J. Hicks and A. T. Bierhals, "Design of Environmentally Friendly Fiberglass Compositions: Ternary Eutectic SiO₂–Al₂O₃–CaO and Related Compositions, Structures and Properties," *J. Non-Cryst. Solids*, 349 377–387 (2004).
13. A. Paul, *Chemistry of Glasses*. Chapman and Hall, London/New York, 1990.
14. U. Veit, Y. Houet, D. Laurent and C. Rüssel, "Liquidus Temperatures of Calcium Magnesium Aluminosilicate Glass-Forming Compositions Determined Via Gradient Furnace and from the Melting Peak by Differential Thermal Analysis," *Thermochim. Acta*, 618 1–5 (2015).
15. W. Kauzmann, "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures," *Chem. Rev.*, 43 219–256 (1948).
16. A. Fluegel, "Glass viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modelling Approach," *Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 48 13–30 (2007).
17. I.-H. Jung, "Overview of the Applications of Thermodynamic Databases to Steelmaking Processes," *Calphad*, 34 332–362 (2010).
18. A. I. Priven, "General Method for Calculating the Properties of Oxide Glasses and Glass Forming Melts from their Composition and Temperature," *Glass Technol.*, 45 244–254 (2004).
19. K. C. Mills, L. Yuan and R. T. Jones, "Estimating the Physical Properties of Slags," *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 111 649–658 (2011).
20. I. Avramov, C. Rüssel and R. Keding, "Effect of Chemical Composition on Viscosity of Oxide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 324 29–35 (2003).
21. L. Gan and C. Lai, "A General Viscosity Model for Molten Blast Furnace Slag," *Metall. Mater. Trans. B*, 45B 875–888 (2014).
22. G.-H. Zhang, K.-C. Chou and K. Mills, "Modelling Viscosities of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ Molten Slags," *ISIJ Int.*, 52 355–362 (2012).
23. G.-H. Zhang, K.-C. Chou, Q. -G. Xue and K. Mills, "Modeling Viscosities of CaO–MgO–FeO–MnO–SiO₂ Molten Slags," *Metall. Mater. Trans. B*, 43 64–72 (2012).
24. U. Veit, and C. Rüssel, "Density and Young's Modulus of Ternary Glasses Close to the Eutectic Composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂-System," *Ceram. Int.*, 42 5810–5822 (2016).
25. M. Allibert, *Slag Atlas*, 2nd edition. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
26. W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd edition. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
27. ASTM Standard: Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by Gradient Furnace 285 Method, Annual Book of ASTM Standards, C 829- 81. American Society for Testing and Materials, Gaithersburg, MD, 1990.
28. A. L. Gentile and W. R. Foster, "Calcium Hexaluminate and its Stability Relations in the System CaO–Al₂O₃–SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 74–76 (1963).
29. G. Eriksson, and A. D. Pelton, "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO–Al₂O₃, Al₂O₃–SiO₂, and CaO–Al₂O₃–SiO₂ Systems," *Metall. Trans. B*, 24 807–815 (1993).
30. C.-C. Lin and L.-G. Liu, "Composition Dependence of Elasticity in Aluminosilicate Glasses," *Phys. Chem. Minerals*, 33 332–346 (2006).
31. S. Takahashi, D. R. Neuville and H. Takebe, "Thermal Properties, Density and Structure of Peralcalic and Peraluminous CaO–Al₂O₃–SiO₂

- Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 411 5–12 (2015). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.019
32. B. Mysen and P. Richet, *Silicate Glasses and Melts - Properties and Structure*. Elsevier, New York, 2005.
 33. A. I. Priven, "Calculation of the Viscosity of Glass-Forming Melts: IV. A United Method for Calculation the Viscosity of Silicate and Aluminate Melts," *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, 24 31–40 (1998).
 34. M.D.L. Sciglass SciGlass, version 6_6, MDL Information Systems, Inc. San Leandro, 2006.
 35. G. Urbain, F. Cambier, M. Deletter, and M. R. Anseau, "Viscosity of Silicate Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 139–141 (1981).
 36. R. G. Berman and T. H. Brown, "A Thermodynamic Model for Multi-component Melts, with Application to the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 661–678 (1984).
 37. A. Fluegel, "Modeling of glass liquidus temperatures using disconnected peak functions"; Presentation at ACerS 2007 Glass and Optical Materials Division Meeting, Rochester, NY, USA. <http://glassproperties.com/liquidus/>
 38. B. Poe, P. F. McMillan, C. A. Angell and R. K. Sato, "Al and Si Coordination in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Glasses and Liquids: A Study by NMR and IR Spectroscopy and MD Simulations," *Chem. Geol.*, 96 333–349 (1992).
 39. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd edition. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
 40. B. Bridge, N. D. Patel, and D. N. Waters, "On the Elastic Constants and Structure of the Pure Inorganic Oxide Glasses," *Physica Status Solidi (a)*, 77 655 (1983).

3.3

U. Veit, C. Rüssel

***“Density of quaternary glasses in the
MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-system—modeling vs measurement”***

International Journal of Applied Glass Science, 8.3 (2017) 301-312

DOI <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12263>

Publikation: Density of quaternary glasses in the MgO-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -system—modeling vs measurement		
Beteiligt an		
	Ulrike Veit	Christian Rüssel
Konzeption des Forschungsansatzes	x	
Planung der Untersuchungen	x	
Datenerhebung Datenanalyse und -interpretation	x	
Schreiben des Manuskripts	x	x
Vorschlag Anrechnung Publikationsäquivalente	1,0	

Received: 12 October 2016 | Accepted: 6 January 2017

DOI: 10.1111/ijag.12263

ORIGINAL ARTICLE

INTERNATIONAL JOURNAL OF
Applied Glass
SCIENCE

Density of quaternary glasses in the MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-system—modeling vs measurement

Ulrike Veit | Christian Rüssel

Otto-Schott-Institut, Jena University, Jena,
Germany**Correspondence**

Ulrike Veit

Email: Ulrike.Veit@uni-jena.de

Funding information

3B-The Fibreglass Company

Abstract

The densities of quaternary glass-forming systems within the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-composition (CMAS) were evaluated. Their compositions differed not more than 5 mol% for each component from each other. After melting, the exact chemical compositions were measured using X-ray fluorescence and the densities were determined by Archimedes method and pycnometry. This property and its dependency upon small variations in the composition is the main focus of this paper. The density values were between 2.617 and 2.700 g/cm³ and the packing density factors V_p of the oxide glasses using the ionic radii of Pauling ranged from 0.562 to 0.574. The experimentally determined data were compared to different model calculations. Calculations performed according to empirical formulae given in the literature showed relative deviations between −5 and 12% to the experimental values. The effect of MgO was also studied by comparing the glasses with similar compositions (Ceram Int, 2016;42:5810–5822) without any MgO.

KEYWORDS

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-glass system, density, glass-forming melts, influence of network formers, modeling properties

1 | INTRODUCTION

The ternary systems MgO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ with minor additions of different network modifiers have been extensively studied for possible use in dentistry,^{1,2} hard disc substrates,³ laser materials,⁴⁻⁶ and fibreglasses.^{7,8} Because of its high corrosion resistance, its good mechanical properties and especially its in expensive raw materials, the quaternary glass-forming system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) is particularly interesting. Hence, their properties received high attention.^{1,3,8-14} Now These systems are also commonly used for boron free fiber glass production in order to meet requirements for numerous applications.^{7,9} The density is obviously one of the most important properties for industrial glass production, since it is frequently required to calculate other mechanical and thermal properties such as refractive index, mechanical strength, thermal conductivity, and others using empirical equations.¹⁵

Multicomponent oxide glasses are commonly considered as a homogeneous solution of oxides in which no definite combinations of structural units occur. Then in a certain composition range, each oxide has its own effect, and any physical property of the glass as a whole may reasonably be calculated by incremental systems as the sum of the effects of all individual oxides.¹⁶ The density of glasses, for instance, depends almost entirely on their chemical composition.¹⁵ By comparison, effects due to the thermal history, especially the cooling rate are of minor importance. But if cooling rates as in the glass fiber production are supplied, this assumption may be questionable. The density is related to the molar volume and the ionic packing ratio and plays a significant role in the study on the structure of materials. Since density depends on composition and hence on glass structure, it thus also depends on ratio bridging to nonbridging oxygen in the glasses.¹⁵⁻¹⁷

Connecting experiments and simulation can help to overcome the problems of the classical time-consuming experimental procedure. Based on the preexisting modeling results, the key experimental conditions can then be identified and the experimental results can subsequently be used for the improvement of modeling. In this way, the time and cost of the experiments can be decreased significantly. Because of this, the problem of calculating the density according to the chemical composition has been the focus of much expert attention and has initiated many authors to work on calculation models that would enable an a priori assessment of density as one of the most important properties of glasses.^{15,18–26}

In order to improve properties such as corrosion resistance, it is useful to substitute alkali oxides by modifier oxides of higher valence. Alkaline earth oxides such as CaO and MgO are of special interest. It is known, that magnesium oxide as a network modifier affects the structure of the glass network. Therefore, it might also induce a change in the density values and possibly the Young's Modulus as well. It has been reported, that an increasing amount of MgO leads to increasing densities in phosphate glasses.²⁷ However, to our knowledge, results regarding this matter for silicate glasses have not been published yet.

For this work, glass compositions in the quaternary system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) have been prepared. Altogether 28 glasses within this system have been melted and characterized. The chemical composition via X-ray fluorescence (XRF) and the density were evaluated for each glass composition. The measured XRF-data were used for further correlations with physical properties and to minimize the error when comparing between simulated and measured results. In addition to the assessment of density obtained by the Archimedes method and helium pycnometry, different empirical models proposed by Fluegel, Mills, Demkina, Gan et al., Huggins & Sun, Priven, Inaba & Fujino and Gillard & Dubrul—using Sciglass 6.6—enabled to estimate the density of oxide glasses were used for a comparison with the experimental results.^{15,18–26} Furthermore, densities of some glasses without magnesium oxide¹⁴ were included and compared with the results of this work.

2 | EXPERIMENTAL PROCEDURE

The compositions of the 28 glasses are summarized in Table 1. The glasses were prepared from pure raw materials such as pure quartz of grain size C, CaCO₃ and Al(OH)₃ and 4MgCO₃*Mg(OH)₂*5 H₂O (all Merck AG).

Each component does not differ more than 3 mol% from the base composition 61.2 SiO₂, 26.3 mol% CaO, 8.6 mol% Al₂O₃, and 3.8 mol% MgO. This glass composition range within the CMAS glass system was chosen because of its comparatively low liquidus temperatures T_{Liq} which are

below 1300°C. These compositions are favorable because they require relatively low melting temperature and hence their production is energy- and environmentally advantageous.²⁷

Glass samples of 300 g were melted. The batches were mixed by manual shaking. Afterward, each powder composition was partially filled into a platinum crucible, which was transferred to a Super Kanthal-furnace with MoSi₂ heating elements and heated up until the batch had been fully sintered and the rest of the batch could be added. Then, the furnace was heated to a temperature of 1590°C and held for at least 2 hours for fining.

The melt was then, for fast cooling, fritted in 10 L of cold water and afterward the obtained glass was dried at 120°C. This was done to ensure a high homogeneity of the glass melt components. The glass was then remelted at 1600°C for another 3 hours and subsequently cast in a preheated mould. Two heat resistant steel (AL7) moulds—coated with boron nitride as lubricant (using a spray)—were preheated to a temperature of 600°C. After pouring the glass melt into the mould, the bulk glass was given into a cooling furnace preheated to temperatures in the range of 775–805°C depending on the glass transition temperature, T_g of the glasses in order to anneal the glass samples. The crucible with the adherent glass was then put again into the Super Kanthal-furnace and, after melting, cast into the second mould and transferred into the same cooling furnace and then gradually cooled during around 8 hours. They were not annealed again. Because all glasses were cooled the same way, a comparison of the densities and transition temperatures T_g can be made although the cooling history might slightly affect those properties.²⁸ The second glass block of each glass showed some striae. For the characterization of the density, only the first block was used.

The composition of each glass sample was studied by XRF using a PANalytical MagixPro (4 kW Rh Tube, Kassel, Germany).

The densities of cut bulk glass pieces were determined by helium pycnometer (AccuPyc 1330; Micromeritics GmbH, Aachen, Germany). The size of glass samples in the Accupyc 1330 is restricted to 15×15×30 mm³.

Additionally, the data were compared to values determined by the Archimedes method (buoyancy method) following the ASTM Standard C693—93.²⁹ For this purpose, the high precision scale MC1 Analytik AC210 P (Fa. Sartorius AG, Göttingen, Germany) with a specific density measurement device for solid materials was used.

By assessing the sample weight in air (m_a) and in a fluid (m_f) with a known density, the density of the glass samples can be assessed using buoyancy.^{30,31} Due to the known density of the fluid ρ_f , which is temperature dependent, and the fact that the volume of the displaced fluid and the sample are equal, the calculation of the density ρ_s of the solid sample follows Equation 1:

TABLE 1 XRF-values and nominal composition of glasses in mol%, calculated effective Molar Mass M_{eff} , calculated Molar Volume V_M and the calculated number of bridging oxygen per tetrahedron (BO/T)

Glass	Nominal compositions				XRF—results normalized				M_{eff} [g/mol]	V_M [cm ³ /mol]	BO/T
	SiO ₂ [mol%]	CaO [mol%]	Al ₂ O ₃ [mol%]	MgO [mol%]	SiO ₂ [mol]	CaO [mol%]	Al ₂ O ₃ [mol%]	MgO [mol%]			
1	60.54	27.44	8.75	3.27	60.88	26.98	8.90	3.23	62.09	23.20	3.23
2	62.25	25.33	9.14	3.28	62.58	24.75	9.27	3.41	62.30	23.53	3.31
3	61.22	26.30	8.64	3.84	61.66	25.68	8.79	3.87	61.97	23.25	3.25
4	61.24	25.23	9.10	4.42	61.60	24.51	9.23	4.67	62.04	23.35	3.27
5	59.81	25.62	9.56	5.01	60.18	24.86	9.59	5.38	62.04	23.23	3.24
6	60.12	27.25	8.24	4.39	60.17	26.73	8.27	4.83	61.52	22.92	3.18
7	59.86	28.58	8.86	2.70	60.61	27.87	9.00	2.52	62.24	23.21	3.23
8	62.52	27.12	7.68	2.68	63.11	26.38	7.82	2.70	61.76	23.27	3.26
9	59.30	28.14	7.62	4.93	59.86	27.34	7.78	5.03	61.27	22.73	3.14
10	61.67	25.8	8.13	4.39	62.36	25.19	8.28	4.18	61.71	23.24	3.26
11	61.87	26.71	8.16	3.26	62.75	25.75	8.32	3.18	61.90	23.31	3.27
12	60.52	25.96	9.10	4.42	60.66	25.51	9.23	4.60	62.01	23.26	3.24
13	61.25	27.33	8.16	3.26	61.68	26.57	8.28	3.47	61.80	23.21	3.23
14	62.31	25.32	9.09	3.28	63.02	24.66	9.23	3.09	62.35	23.57	3.32
15	61.88	25.14	8.57	4.41	61.82	24.38	8.62	5.18	61.69	23.12	3.25
16	61.29	28.36	7.68	2.68	61.83	27.89	7.81	2.48	61.74	22.87	3.22
17	63.42	24.32	9.54	2.72	63.56	23.72	9.60	3.12	62.53	23.71	3.35
18	59.03	28.19	7.84	4.94	58.61	27.42	7.87	6.10	61.07	22.63	3.10
19	60.26	27.23	8.13	4.39	59.82	27.54	8.00	4.65	61.41	22.77	3.15
20	62.12	25.30	7.63	4.94	63.04	24.75	7.80	4.41	61.48	23.22	3.26
21	61.27	24.15	9.57	5.01	62.52	23.80	9.72	3.96	62.42	23.58	3.32
22	63.30	24.34	9.64	2.72	64.57	23.55	9.77	2.11	62.81	24.00	3.39
23	60.71	26.88	9.13	3.28	60.91	25.89	9.19	4.01	62.10	23.33	3.25
24	62.54	23.99	8.50	4.98	63.00	23.59	8.72	4.70	61.86	23.26	3.30
25	60.21	27.46	9.62	2.71	60.28	26.36	9.73	3.62	62.39	23.38	3.25
26	59.30	28.14	7.62	4.93	59.94	27.18	7.81	5.07	61.26	22.73	3.15
27	61.88	25.14	8.57	4.41	62.58	24.23	8.75	4.44	61.90	23.28	3.28
28	61.27	26.26	8.62	3.846	61.44	25.75	8.69	4.12	61.87	23.21	3.24

$$\rho_s = \frac{m_a}{m_a - m_{fl}} * \rho_{fl} \quad (1)$$

A more correct calculation of the density takes the buoyancy of the part in air into account.³¹

3 | RESULTS AND DISCUSSION

As Vogel²⁸ and DeGuire³² stated, the thermal history affects the properties of glasses. The faster a glass melt is quenched, the more open is the glass structure and hence the lower is the density, which in turn is affecting the elastic properties as well. So, it is crucial to cool down and

relax the glass bulk structure properly. The glass transition temperatures T_g of the glasses vary between 754 and 783°C. Hence, with the cooling temperature of 800°C, the mechanical properties are not falsified by a not identical cooling history. As stated in Ref [33], the relaxation times of glasses at T_g are only few minutes. Within that time, the residual stresses in the melted glasses are gradually eliminated with increasing annealing time. Since all glass transition temperatures are well below 800°C, the right cooling temperature of the cooling furnace has been chosen and the glasses can be considered as relaxed.

All glasses have a ratio of calcium oxide to aluminum oxide larger than 1, which means all tested samples contain

high enough concentrations of network modifiers to compensate the negative charge of the $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra. As all $[\text{AlO}_4]^-$ tetrahedra are charge-compensated by Ca^{2+} -ions; any excess Ca^{2+} and possibly the remaining Mg^{2+} form nonbridging oxygen (NBO) sites and hence decrease the number of Si-O-Si bridges.³⁴ The higher the excess of calcium or magnesium ions, the larger is the number of nonbridging oxygen sites and the lower is the number of bridging oxygen per tetrahedron (BO/T) and the more pronounced is the weakening of the glass structure. In Figure 3, the obtained results are plotted as functions of BO/T and discussed later in this report.

3.1 | XRF

In Table 1, the compositions determined by XRF of each glass are compared with their target composition. The XRF-values added up to at least 99.70 wt% and have been normalized to 100 mol% for better comparison.

In all samples, the calcium oxide values show a shift of 0.4–1.1 mol% from the intended CaO-concentration. The increase in the CaO-concentration resulted mostly in a decrease of the SiO_2 and MgO-concentrations whereas Al_2O_3 showed always the same shift of around 0.1 mol%.

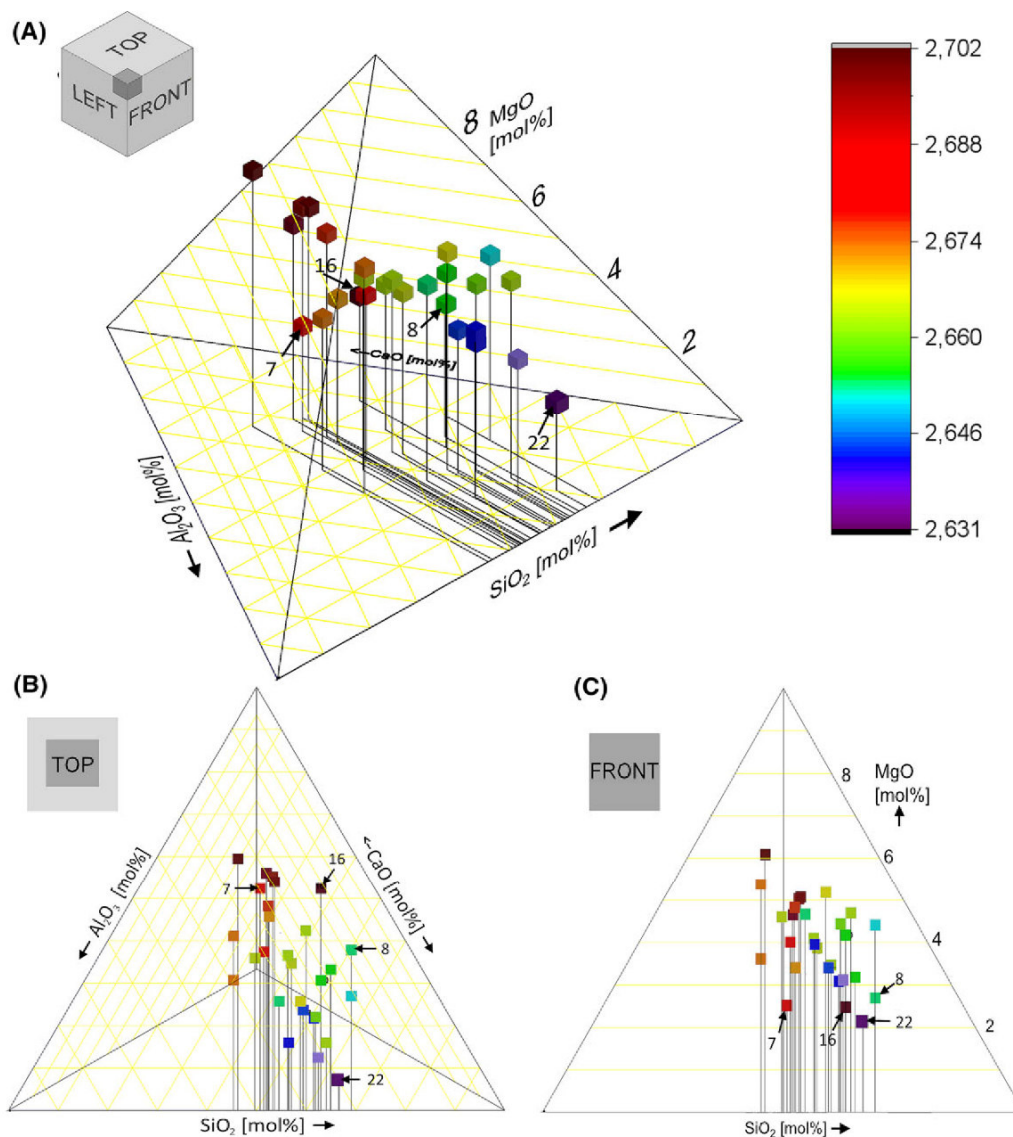


FIGURE 1 Density as a function of the composition [mol%] in a 3D phase diagram, with view from Side (A), Top (B), and Front (C)

TABLE 2 Density of glasses by helium pycnometry and Archimedes method and ionic packing factor V_p determined with both Pauling's³⁷ and Shannon's³⁹ ionic radii. Bold indicate the most important mean values

Method Glass	Archimedes method		Pycnometer method		Statistics		V _p with radii by	
	Sample1 [g/cm ³]	Sample2 [g/cm ³]	Sample1 [g/cm ³]	Sample2 [g/cm ³]	Mean [g/cm ³]	Deviation [g/cm ³]	Pauling V _p ^P	Shannon V _p ^S
1	2.6753	2.6691	2.6749	2.6683	2.672	0.0032	0.569	0.510
2	2.6484	2.6402	2.6464	2.6442	2.645	0.0030	0.566	0.507
3	2.656	2.6601	2.6657	2.6622	2.661	0.0035	0.568	0.509
4	2.6564	2.6513	2.6513	2.658	2.654	0.0030	0.567	0.509
5	2.6761	2.6746	2.6776	2.6744	2.676	0.0013	0.570	0.512
6	2.6881	2.6846	2.6913	2.6878	2.688	0.0024	0.571	0.513
7	2.6816	2.6843	2.6827	2.6851	2.683	0.0014	0.570	0.512
8	2.657	2.6536	2.6545	2.6528	2.654	0.0016	0.567	0.509
9	2.691	2.6908	2.6887	2.694	2.691	0.0019	0.571	0.513
10	2.6552	2.6583	2.6573	2.6588	2.657	0.0014	0.568	0.509
11	2.6561	2.6567	2.6574	2.6565	2.657	0.0005	0.568	0.509
12	2.6622	2.6613	2.6651	2.6642	2.663	0.0015	0.568	0.509
13	2.6635	2.6644	2.6633	2.6628	2.664	0.0006	0.568	0.509
14	2.6427	2.6478	2.6414	2.6432	2.644	0.0024	0.566	0.508
15	2.6699	2.6666	2.6635	2.6688	2.667	0.0024	0.570	0.511
16	2.7046	2.6952	2.7065	2.703	2.702	0.0043	0.575	0.516
17	2.64	2.6378	2.6376	2.6365	2.638	0.0013	0.566	0.507
18	2.6937	2.6932	2.6939	2.7	2.695	0.0028	0.571	0.513
19	2.6979	2.6952	2.699	2.6943	2.697	0.0019	0.572	0.514
20	2.6517	2.6486	2.65	2.6462	2.649	0.0020	0.567	0.509
21	2.6431	2.6421	2.6454	2.6441	2.644	0.0012	0.567	0.508
22	2.6367	2.6261	2.6344	2.6287	2.631	0.0043	0.566	0.507
23	2.6815	2.6767	2.6823	2.6815	2.681	0.0022	0.571	0.513
24	2.658	2.6575	2.6607	2.6582	2.659	0.0012	0.570	0.511
25	2.6759	2.6734	2.6759	2.6715	2.674	0.0019	0.569	0.511
26	2.6932	2.6916	2.6979	2.6937	2.694	0.0023	0.572	0.514
27	2.6617	2.66	2.6596	2.6586	2.660	0.0011	0.570	0.511
28	2.6633	2.6614	2.6633	2.6646	2.663	0.0011	0.568	0.510

But other trace oxides were not found within the melted glass samples.

The glasses 26, 27, and 28 had the same compositions as the glasses 9, 15, and 3, respectively, to check the reproducibility. The glasses 9 and 26 were very similar, whereas the glass set 27 and 15 and the glass duo 3 and 28 show shifts within the MgO and SiO₂ concentrations of 0.75 and 0.22 mol%, respectively.

In Figure 1, the analytically determined compositions are illustrated in a 3D quaternary diagram, which is displayed from different angles for better understanding. In the following, the measured and normalized XRF—data will be used for further correlations with physical properties. This also minimizes the deviation of the simulated and measured densities.

3.2 | Density

The measured densities of the glasses are listed in Table 2. The results from the two methods show only small but significant deviations. The mean densities of the glasses vary from 2.631 g/cm³ (glass 22) to 2.702 g/cm³ (glass 16) with a maximum propagation error of 0.005 g/cm³.

The deviation between the two measurement methods is almost equal to the deviation between two different samples of one glass composition. Glass sample 22 showed the maximum shift of 0.0043 g/cm³ between the samples, while the overall deviation is ± 0.0021 g/cm³.

The glasses 9 and 26 with almost identical compositions have mean densities of 2.691 g/cm³ and 2.694 g/cm³,

which can be considered as identical within the error margin of the analysis. Also, the glass duo with the sample numbers 3 & 28 with similar compositions, show only small variations in their mean densities of 2.661 & 2.663 g/cm³. The second set with similar compositions with the sample numbers 2 & 14 show 2.645 & 2.644 g/cm³, respectively. Within the distribution of values between 2.631 g/cm³ to 2.700 g/cm³, this is only a very small variation. So, the determinations show a clear reproducibility. Only in the case of the glasses 15 & 27, which had identical nominal compositions, more different density values of 2.667 and 2.660 g/cm³ were obtained. This can be explained by the MgO-discrepancy of more than 0.7 mol% of the measured compositions of glasses 15 and 27 (4.44 mol% and 5.18 mol%).

In Figure 1, the densities of the glasses are illustrated as a function of the measured compositions via XRF in quaternary phase diagrams from different views as 3D-graphs for better visualization. The coloring of the densities vary from the lowest value with 2.631 g/cm³ (violet) and the highest glass density with 2.700 g/cm³ (dark red).

3.2.1 | Overall influence

It is visible from the Top View (Figure 1B), the density is increasing with increasing CaO-concentration. The lowest density, that of Glass 22 (violet) with 2.631 g/cm³ had a CaO-concentration of only 23.55 mol% whereas the glass 16 (dark red) with the highest density of 2.702 g/cm³ had a CaO-concentration of 27.89 mol%. Furthermore, the glass density shows an almost linear increasing slope with rising CaO-concentration. Moreover, the density decreases with increasing SiO₂-concentration. This is clearly visible in Figure 2. Those results are in agreement with the findings of Ref [14] for ternary glasses in the system CaO, Al₂O₃ and SiO₂, ie, without MgO.

As shown in Figure 3A, there is a clear reciprocal correlation between the number of bridging oxygens per tetrahedron and the density. Inserting more network modifiers such as CaO and MgO into the glass structure leads to a decrease in the quantity of bridging oxygen within the network. Hence the glass with the highest concentration of the network formers Al₂O₃ and SiO₂ (glass 22) possesses the

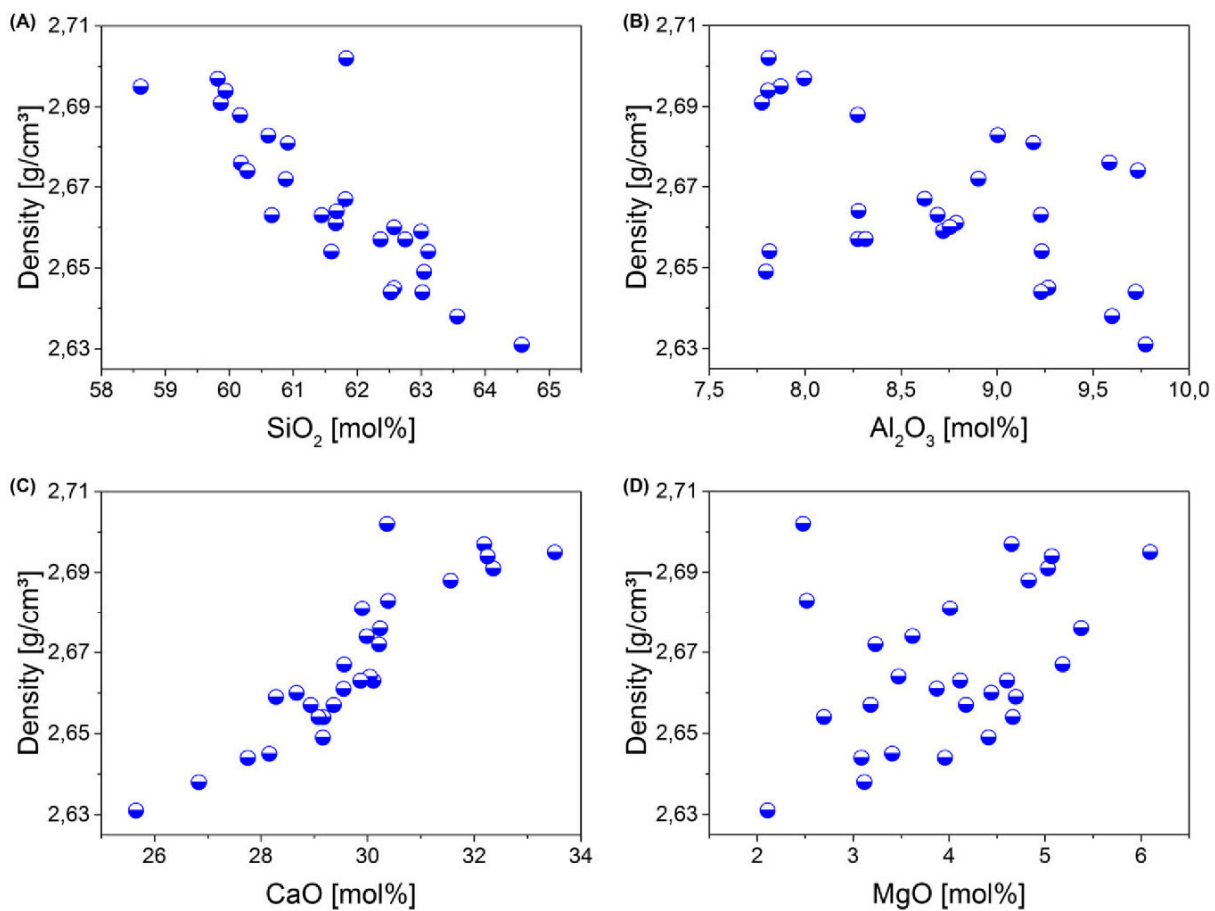


FIGURE 2 Density as function of oxide concentration

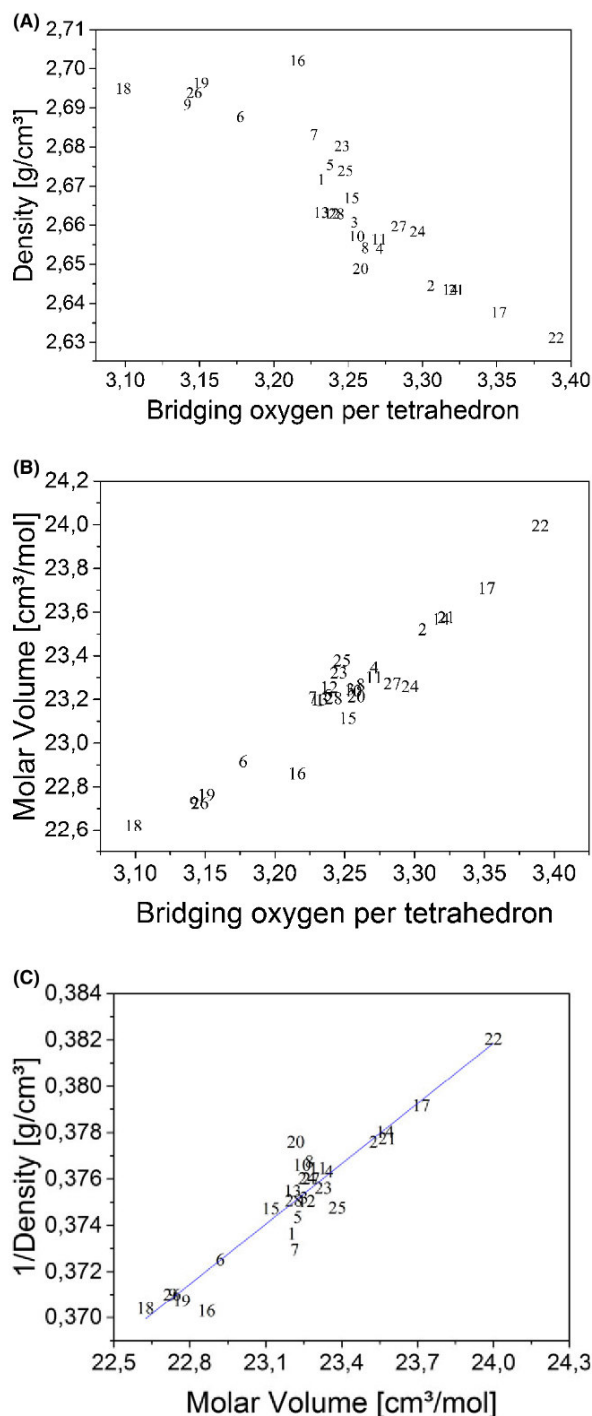


FIGURE 3 Measured density (ρ) as a function of number of bridging oxygen per tetrahedron and Molar Volume (V_M). Molar Volume as function of number of bridging oxygen per tetrahedron Line: regression line

highest number of bridging oxygens per tetrahedron and therefore the highest network connectivity (3.39). By adding alkaline earths, the number of bridging oxygen is decreased, which results in a weakening of the network due to the lower network connectivity and an increase in density is observed. In Figure 3B, also the correlation between an increasing number of bridging oxygens and an increasing molar volume is shown. At a first glance, this appears as a contradiction, however, it can be explained as follows: the high atomic weight of the network modifier calcium oxide increases the molecular weight of the glasses ("numerator in density formula") stronger than the volume of the network ("denominator") is increased. So, the fraction of the molecular weight of the glass and thus the molar volume is still increasing.

The molar volume is proportional to the reciprocal density and the number of bridging oxygen per tetrahedron (see Figure 3B). Considering the fact, that the larger calcium ion should decrease the density (ie, more than MgO) by taking up more space within the network, the linear slope is another sign for the incorporation of calcium oxide into the cavities. This implies a contraction of the network which has also been reported by Vogel²⁸ for alkali oxides.

3.2.2 | Substitution of CaO by MgO

However, when interpreting Figure 1C the front view and also Figure 2D the influence of the MgO-concentration on the density does not show a clear trend. The density does not seem to be affected by increasing MgO-concentrations. This is because the density of the CMAS-glasses depends more strongly on the CaO- than on the MgO-concentration. The glasses 7, 8, 16, and 22, which have similar MgO-concentrations of around 2.5 mol% showed increasing densities which are all between 2.631 and 2.702 g/cm³ (see Figure 1C). This is correlated with an increase in the CaO-concentration (see Figure 1B, top view), which increases from 23.55 to 27.89 mol%. Other examples are the glass duos 5&25, 20&8, 1&7, 23 &12, and 7&12—each duo with similar concentrations of silica and alumina. They all show all the same trend: Substitution of MgO by CaO increases the density of the glass, but sometimes the effect is small. Hence, it is clear the more Mg²⁺-ions are substituted by Ca²⁺-ions, the more the density is increasing. This means the higher molecular mass (numerator) of the Ca²⁺-ions has a larger influence on the density than the lower atomic radii of the Mg²⁺-ions (denominator of density).

3.2.3 | Substitution of SiO₂ by CaO

Furthermore, from the glasses 4 and 12 with almost identical MgO- and Al₂O₃-concentrations, it is seen, that the substitution of SiO₂ by CaO results in increasing densities just

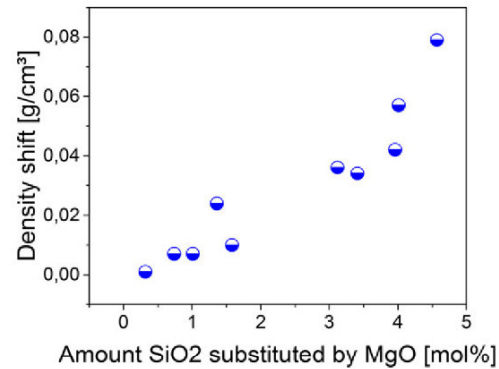
TABLE 3 Density change due to substitution of SiO₂ by MgO in glasses

	SiO ₂ [mol]	CaO [mol%]	Al ₂ O ₃ [mol%]	MgO [mol%]	
Glass 15	61.82	24.38	8.62	5.18	2.667
Glass 27	62.58	24.23	8.75	4.44	2.66
Δ	-0.76	0.15	-0.13	0.74	0.007
Glass 22	64.57	23.55	9.77	2.11	2.631
Glass 17	63.56	23.72	9.6	3.12	2.638
Δ	1.01	-0.17	0.17	-1.01	-0.007
Glass 14	63.02	24.66	9.23	3.09	2.644
Glass 2	62.58	24.75	9.27	3.41	2.645
Δ	0.44	-0.09	-0.04	-0.32	-0.001
Glass 4	61.6	24.51	9.23	4.67	2.654
Glass 14	63.02	24.66	9.23	3.09	2.644
Δ	-1.42	-0.15	0	1.58	0.01
Glass 20	61.68	26.57	8.28	3.47	2.664
Glass 21	60.17	26.73	8.27	4.83	2.688
Δ	1.51	-0.16	0.01	-1.36	-0.024
Glass 17, Ref [14]	66.39	23.86	9.75	0.00	2.602
Glass 21	62.52	23.80	9.72	3.96	2.644
Δ	3.86	0.07	0.03	-3.96	-0.042
Glass 17, Ref [14]	66.39	23.86	9.75	0.00	2.602
Glass 17	63.56	23.72	9.60	3.12	2.638
Δ	2.82	0.15	0.15	-3.12	-0.036
Glass 15, Ref [14]	64.86	26.00	9.15	0.00	2.624
Glass 23	60.91	25.89	9.19	4.01	2.681
Δ	3.94	0.11	-0.04	-4.01	-0.057
Glass 2, Ref [14]	64.983	26.663	8.09	0.263	2.609
Glass 6	60.168	26.728	8.274	4.83	2.688
Δ	4.82	-0.07	-0.18	-4.57	-0.079
Glass 14, Ref [14]	65.762	24.962	9.276	0	2.611
Glass 2	62.576	24.75	9.267	3.408	2.645
Δ	3.19	0.21	0.01	-3.41	-0.034

as expected. Other examples which show similar behavior are the two glass sets 16 and 8 and 11 and 13. Apparently, the density predominantly depends on the CaO-concentration which is due to the higher molar mass of Ca- ions in comparison to the other ions.

3.2.4 | Substitution of SiO₂ by MgO

The substitution of SiO₂ by MgO is more interesting. For the glass sets with almost identical Al₂O₃ and CaO-

**FIGURE 4** Shift of density as function of substitution of SiO₂ by MgO

concentrations, such as 15 & 27, 17 & 22, 2 & 14, 4 & 14, and 6 & 13, the density is significantly increasing if SiO₂ is substituted by MgO. This is somewhat surprising regarding the similar molar masses, with silicon having the slightly higher atomic mass.

Furthermore, glasses from Ref [14] without any MgO were compared to similar glass compositions from this glass series. In Table 3 and Figure 4, the results are displayed and show a linear trend. This is due to the fact that MgO acts as a network modifier and is also not directly incorporated into the network but filling up cavities within the glass system (close to aluminum tetrahedra to compensate the negative charge) and hence increasing the density. This has also been described by Bocker et al. for the increase in density with higher concentrations of earth alkalis with their investigated glasses.³⁵

3.2.5 | Influence of Al₂O₃ on the density

In the literature, it is still not clear whether the Al₂O₃-concentration affects the density of the studied glasses significantly. This is mostly due to the higher effect of other oxides on the density. In Ref [36] published in 1998, based on 80 glass composition, Doweidar pointed out that the density of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass is almost independent of the concentration of Al₂O₃. But for the glass sets 13&25 and 23&28, with similar CaO and MgO- concentrations (as network modifiers) the density is increased if SiO₂ is substituted by Al₂O₃, which is not in agreement with statement of Doweidar. Obviously, even though both elements have almost identical molar masses and are taking the role of network formers in the studied glasses, aluminum oxide leads to a network with higher density. The interpretation of these results is somewhat difficult. Because the substitution of 1 mol% of SiO₂ by 1 mol% of Al₂O₃ means exchanging one SiO₄ tetrahedron by two [AlO₄]⁻-tetrahedra, the ratio of network formers to modifier is changed.

But keeping the molar ratio (by reducing the absolute Al_2O_3 concentration to half of the substituted SiO_2 concentration) would then increase the absolute concentration of calcium oxide in the glass with the lower aluminum concentration. However, the impact of calcium oxide on the density is stronger than the effect (as shown earlier) of any other component and hence the influence of the substitution of SiO_2 by Al_2O_3 cannot be interpreted directly.

The increase in density cannot simply be explained by the fact, that two aluminum ions have a higher molar mass than one silicon ion. Both elements have similar atomic masses (Si: 28.0855 g/mol and Al: 26.9815 g/mol), but the Si-O bond length with 1.60×10^{-10} m is somewhat smaller than the Al-O bond length with 1.76×10^{-10} m,³⁷ which means AlO_4^- tetrahedra need more space than SiO_4 tetrahedra. Hence, a decrease in density (since the denominator “Volume” is increased and numerator “mass” is almost identical) should be expected if silicon is substituted by aluminum. At a first glance, this seems to contradict the experimental data. It can, however, be explained as follows:

The $[\text{AlO}_4]^-$ tetrahedra need to be charge-compensated by network modifiers, such as alkalis or alkaline earths. So, for example, Mg^{2+} and Ca^{2+} can be located in the cavities/voids close to the aluminum tetrahedra (as mentioned earlier and reported by Vogel²⁸), which results in a contraction of the network and hence in increasing density.

Also, the only glass set with similar SiO_2 and MgO -concentrations (only 0.2 mol% variation) 2&11, again proves the predominant effect of CaO on the density. When 1 mol% of the network modifier was added instead of 1 mol% Al_2O_3 , the density increases by 0.01 g/cm³. This is in agreement with the explanation above.

Unfortunately, there is also just one pair of glasses with similar SiO_2 and CaO -values, which is not sufficient to conclude on the substitution of Al_2O_3 by MgO . However, the glass duo 14&20 showed an increase in the density of 0.005 g/cm³, if 1.4 mol% Al_2O_3 was substituted by the network modifier MgO . The explanation should be in analogy to the substitution of Al_2O_3 by CaO , since MgO is also a network modifier.

3.3 | Prediction of density values

To estimate the density of oxide glasses using the equations proposed by References^{15,18-24} model calculations were performed.

The calculations by Priven's method²⁴ are based on semi-empirical formulas similar to the chemical equilibria equations. In the modified method by Demkina²⁰ and the method by Gan²¹ calculations are based on the additive scheme using “vol%” or mol%. For some components, the coefficients are a function of glass composition. The calculation model by Huggins and Sun²³ and Gillard and

Dubrul²² are based on the additive scheme using wt%. All values were calculated via Sciglass.²⁶

In the estimation by Inaba and Fujino,¹⁵ the following formula is used:

$$\rho = V_p * \frac{M}{\sum V_i * x_i} = V_p * \frac{\sum M_i * x_i}{\sum V_i * x_i} \quad (2)$$

where M_i and x_i are the molar weight and the molar fraction of the i th component, V_p is the ionic packing factor, V_i the packing density parameter, and M the Molar Mass of the glass. The packing density V_p is defined as the ratio between the minimum theoretical volume occupied by the ions and the corresponding ionic volume of the glass.¹⁶

Regarding each ion as a rigid sphere, the volume V_i for an oxide M_xO_y can be obtained from the following equation:

$$V_i = \frac{4\pi}{3} N_A (X * r_M^3 + Y * r_O^3) \quad (3)$$

r_M and r_O the ionic radii of the metal and of oxygen, respectively and with N_A as Avogadro's number (mol^{-1}).³⁸ In this study, the ionic packing ratios V_p were calculated using Pauling's³⁷ ionic radii (0.5×10^{-10} m, 0.99×10^{-10} m, 0.65×10^{-10} m, 0.41×10^{-10} m, and 1.4×10^{-10} m for Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , and O^{2-} , respectively) and are displayed in Table 2.

In this formula, Inaba and Fujino,¹⁵ did not consider a correlation of the ionic packing ratio and the density to simplify the calculations, and hence, proposed a $V_p=0.53$ regardless of the glass composition.

The density values determined by all models are not in a satisfying agreement with the experimentally determined results. The relative errors were in between -7 and 21%.

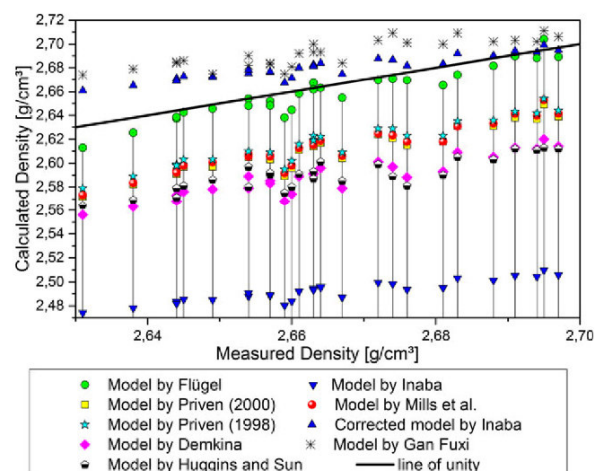


FIGURE 5 Measured density vs model calculations

TABLE 4 Minimal, maximal, and mean relative error of calculated densities by different simulation models

Model by	Min	Max	Mean
Inaba and Fujino ¹⁵ with $V_p=0.53$. Vi Inaba	5.96%	7.47%	6.53%
Corrected Model by Inaba and Fujino ¹⁵ with $V_p=0.569$	−0.96%	0.66%	−0.35%
Model by Fluegel ¹⁸	−0.33%	1.31%	0.27%
Model by Priven ²⁴	1.69%	2.89%	2.06%
Model by Priven ²⁴	1.50%	2.70%	1.85%
Model by Mills et al. ¹⁹	1.57%	2.82%	1.93%
Model by Demkina-76 (modified) ²⁰	2.45%	3.55%	2.90%
Model by Gan ²¹	−1.63%	0.26%	−0.96%
Model by Gilard and Dubrul ²²	18.80%	22.06%	20.50%
Model by Huggins and Sun ²³	2.15%	3.55%	2.83%

The density values calculated using the model by Inaba and Fujino,¹⁵ varied between 2.47 and 2.51 g/cm³ and hence show notable differences to the experimentally determined values. But as mentioned by Inaba and Fujino,¹⁵ the relative error of his model is below 10 % as well. The authors stated, that their deviation is mainly caused by the postulation that V_p is set as a constant to 0.53 for silicate as well as for borate glasses, for example. This value was used in order to simplify the calculation, because precise values of V_p can only be calculated if experimental values of the densities are known. For the glasses studied in our work, most V_p values calculated from ionic radii given by Pauling, were in the range from 0.566 to 0.575, which is in rough agreement with Inaba's findings for silicate glasses.

In Figure 5, all simulated values are displayed as a function of the measured values. The calculated density values are compared with the corresponding experimentally determined values. The straight line in this figure is the line of 1:1 correlation (ie, has a slope of unity). The model by Inaba using the general V_p of 0.53 has relative errors of 6%-7% (See Table 4). As seen in Figure 5 if a V_p of 0.569 (which is the mean value for the investigated glasses) is assumed for the calculation, the calculated densities are in a much better agreement with the experimental data. The mean relative error decreases for the model from 6% to only 0.4% using $V_p=0.56$ instead of 0.53. For this set packing density value, the theoretical density values are slightly higher than the measured results, but still very close to the experimental data. This means, the accuracy of the calculation can be improved if V_p is not just set to 0.53 for all oxide glasses, since oxide systems are too diverse and should be specified individually. But an estimation with a known V_p for glasses with similar composition is possible and hence the simulation error is smaller.

It should be noted that it is of major importance which atomic radii are used for the calculation of V_p . Additionally, the atomic radii by Shannon³⁹ were used (0.39×10^{-10} m, 0.72×10^{-10} m, 1.00×10^{-10} m, 0.26×10^{-10} m, and 1.35×10^{-10} m for Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , and O^{2-} , respectively) to calculate the values for V_p^S . Because these radii are taking the coordination of the ions into account, this would enable a better calculation of the packing density. Nevertheless, the values are lower and they vary only between 0.507 and 0.516. But these V_p^S would considerably change the model estimation to lower values, which would diminish the model. They are even lower than the overall value of 0.53 used by Inaba and Fujino, which had already shown a poor correlation with the measured glass densities.

The model with the highest deviation of 21% from the measured values is the calculation method by Gillard and Dubrul²² which has not been included in Figure 5 due to the disagreement with the experimental data. It is to be noted that already Appen⁴⁰ mentioned comparatively low precision of the calculation method by Gilard & Dubrul as well. Interestingly, next to the notable shift to the low values of around 2.10 g/cm³, this method also shows a high distribution of values. Also, there is no visible slope as well. All other methods show an increasing slope.

The values predicted using the other models also show a relative error up to 3 %. The graph clearly shows that the densities calculated from all models except the model by Gan²¹ and the corrected version of Inaba's¹⁵ model are smaller than the measured ones. As noted above, this cannot be explained by a too fast quenching process for the tested glass systems. In a quickly quenched glass sample, the frozen structure has a lower density due to a larger volume than in a glass sample which is cooled more slowly. If the glass is given the proper time to relax when being reheated into the transition region T_g , the structural units would rearrange into a denser structure with lower entropy. Hence, the packing density would increase and structural changes approach the equilibrium state.^{28,41} So, if these glasses are cooled with a smaller rate, they would be closer to the equilibrium state, the density would be even higher and the difference between model calculation and measurement would further increase as well. For the density itself, an error of 3% seems small, but considering the fact, that the density is needed to simulate other properties, for example refractive index and Young's Modulus, this will lead to higher propagation errors and therefore worse simulation data.¹⁴

The reason for the discrepancy between calculated and empirical determined data could be because of changes in structure. In principle, oxygen ions might occur in other coordination states than twofold as simulated by Zheng et al.⁴² in a thorough study: They found that structural defects such as nonbridging oxygen, triclusters and aluminum in fivefold coordination also might occur in

considerable quantities within the studied glass systems. The authors reported a preference for nonbridging oxygens to be coordinated with Si^{4+} -tetrahedra while Al^{3+} -ions tend to be localized in more polymerized environment as network intermediate phases. Furthermore, oxygen triclusters composed of oxygen ions in threefold coordination, connecting three tetrahedral units (Al, Al, Al) or (Al, Al, Si) might occur. The probability of their formation increases with increasing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio.⁴²

It should also be noted, that the newer version of Priven's²⁴ calculation method did not fit as well as the older calculation model.

The best fitting model was that given by Fluegel.¹⁸ The overall error of his method was only 0.3% and no knowledge on V_p is needed beforehand. The slope in Figure 4 is almost identical to the line of unity, which is not the case for the other models, especially those proposed by Inaba and Gillard and Dubrul.

4 | CONCLUSIONS

The design of new technologically important glasses requires a deep understanding of the key properties of the final product. Altogether, 28 glasses were melted from pure raw materials. Each component did not differ more than 3 mol% from the base composition of 61.2 SiO_2 , 26.3 mol% CaO and 8.6 mol% Al_2O_3 and 3.8 mol% MgO . This glass composition range within the CMAS glass system was chosen because of its low liquidus temperatures T_{Liq} which is below 1300°C. Density was evaluated by Archimedes and pycnometer method and simulated by different calculation models as well. The glass showed bulk densities between 2.631 and $2.702 \pm 0.021 \text{ g/cm}^3$. The comparatively small variations of composition had only a small effect on the density, although significantly larger than the estimated errors. The density was most strongly affected by the CaO -concentration; increasing the CaO -concentration resulted in an increase of the density. An increasing SiO_2 -concentration leads to lower densities. An exchange of SiO_2 by MgO resulted in an increase in density because of the fact that MgO is not built into the network but rather into the cavities in between. The substitution of SiO_2 by Al_2O_3 also increased the density. A substitution of the two network modifiers CaO by MgO leads to a lower density which can be explained by the higher molecular mass of CaO . The density decreases with increasing mean number of bridging oxygens per tetrahedron. The packing density, V_p of the glasses calculated from Pauling's ionic radii in this study was between 0.566 and 0.575, whereas the V_p calculated with Shannon's ionic radii was only between 0.507 and 0.516. The predicted values of the density by different simulation models are around up to 21% lower

than the experimental results. The best fitting calculation results were from the model by Fluegel.¹⁸

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by 3B-The Fibreglass Company. S and T Center. Rue de Charneux, 59. 4651 Battice, and the Walloon Region, Belgium. The authors thank Yves Houet and Dimitri Laurent for measurement of the x-ray fluorescence data and helpful technical counsel.

REFERENCES

- Berndt S, Gawronski A, Patzig C, et al. Oriented crystallization of a beta-Quartz Solid Solution from a $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glass in contact with tetragonal ZrO_2 ceramics. *RSC Adv.* 2015;5:15164–15171.
- Dittmer M, Yamamoto CF, Bocker C, Rüssel C. Crystallization and mechanical properties of $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ glass-ceramics with and without the addition of yttria. *Solid State Sci.* 2011;13:2146–2153.
- Dittmer M, Rüssel C. Colorless and high strength $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2012;100:463–470.
- Tiegel M, Herrmann A, Rüssel C, et al. Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems. *J Mater Chem C.* 2013;1:5031–5039.
- Tiegel M, Hosseinabadi R, Kuhn S, Herrmann A, Rüssel C. Young's modulus Vickers hardness and indentation fracture toughness of aluminosilicate glasses. *Ceram Int.* 2015;41:7267–7275.
- Herrmann A, Rüssel C. New aluminosilicate glasses as high-power laser materials. *Int J Appl Glass Sci.* 2015;6:210–219.
- Wallenberger FT. Design of energy friendly glass fibers. In: Wallenberger FT, Bingham PA, eds. *Fiberglass and Glass Technology: Energy Friendly Compositions and Applications*. New York, NY: Springer Science/Business Media; 2010:91–125.
- Veit U, Houet Y, Laurent D, Rüssel C. Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis. *Thermochim Acta.* 2015;618:1–5.
- Shin JW, Wilschmann W, Conradt R. Thermochemical and physical properties of glasses based on the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Phys Chem Glasses.* 2005;46:128–131.
- Song M, Shu Q, Sichen D. Viscosities of the quaternary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ -slags. *Steel Res Int.* 2011;82:260–268.
- Kraxner J, Klement R, Chromčíková M, et al. The effect of CaO and MgO on physical properties of $\text{MgO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses with composition close to the E-glass fibers. *Adv Mater Res.* 2008;39:81–84.
- Abel BM, Mauro JC, Smedskjaer MM, et al. Liquidus surface of $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-forming systems. *J Non Cryst Solids.* 2013;363:39–45.
- Koch K, Trömel G, Heinz G. Das Zustandsdiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ in polythermischer Darstellung. *Tonind-Ztg Keram Rundsch.* 1975;99:57–62.
- Veit U, Rüssel C. Density and young's modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -system. *Ceram Int.* 2016;42:5810–5822.

15. Inaba S, Fujino S. Empirical equation for calculating the density of oxide glasses. *J Am Ceram Soc.* 2010;93:217–220.
16. El-Moneim AA, Alenezy A. Structural and acoustic properties of lead silicate glasses doped with alkali and alkaline earth oxides. *Phys Chem Glasses Eur J Glass Sci Technol B.* 2013;54:232–237.
17. Jen JS, Kalinowski MR. An ESCA study of the bridging to non-bridging oxygen ratio in sodium silicate glass and the correlations to glass density and refractive index. *J Non Cryst Solids.* 1980;38–39:121–126.
18. Fluegel A. Global model for calculating room-temperature glass density from the composition. *J Am Ceram Soc.* 2008;90:2622–2625.
19. Mills KC, Yuan L, Jones RT. Estimating the physical properties of slags. *J S Afr Inst Min Metall.* 2011;111:649–658.
20. Demkina LI. Density and optical constants of glasses. In: Demkina LI, ed. *Physical and Chemical Bases of the Manufacture of Optical Glass.* Leningrad: Khimiya; 1976:78–116.
21. Gan F. New system of calculation of some physical properties of silicate glasses. *Sci Sinica.* 1963;12:1365–1391.
22. Gillard P, Dubrul L. Calculation of physical properties of glass: III. Index of refraction. *J Soc Glass Technol.* 1937;21:476.
23. Huggins ML, Sun K-H. Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. *J Am Ceram Soc.* 1943;30:4–11.
24. Priven AI. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. *Glass Technol.* 2004;45:244–254.
25. Volf MB. *Mathematical Approach to Glass—Glass Science and Technology 9.* Amsterdam: Elsevier; 1988.
26. Sciglass, MDL® SciGlass, version 6.6. San Leandro: MDL Information Systems, Inc.; 2006.
27. Walter G, Vogel J, Hoppe U, Hartmann P. Structural study of magnesium polyphosphate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2003;320:210–222.
28. Vogel W. *Glass Chemistry*, 2nd edn. Berlin Heidelberg: Springer; 1994.
29. ASTM C693-93. *Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy.* West Conshohocken, PA: ASTM International; 2013. www.astm.org. doi:10.1520/C0693.
30. Gawronski A. Gläser und Glaskeramiken aus dem MgO/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂- System. PhD-Thesis, Jena University, Thulb jena, 2014.
31. Spierings AB, Schneider M, Eggenberger R. Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. *Rapid Prototyp J.* 2011;17:380–386.
32. DeGuire M, Brown SD. Dependence of Young's Modulus on volume and structure in alkali silicate and alkali aluminosilicate glasses. *J Am Ceram Soc.* 1984;67:270–273.
33. Lin C-C, Liu L-G. Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses. *Phys Chem Miner.* 2006;33:332–346.
34. Poe B, McMillan PF, Angell CA, Sato RK. Al and Si coordination in SiO₂–Al₂O₃ glasses and liquids: a study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations. *Chem Geol.* 1992;96:333–349.
35. Bocker C. Untersuchungen zur Nanokristallisation von BaF₂ aus einem Oxyfluoridglas. PhD-Thesis, Jena University, Thulb Jena, 2010.
36. Doweidar H. Density–structure correlations in Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses. *J Non Cryst Solids.* 1998;240:55–65.
37. Pauling L. *Nature of Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals*, 3rd edn. Ithaca, NY: Cornell University Press; 1960.
38. Nageno Y, Takebe H, Morinaga K. Correlation between radiative transition probabilities of Nd³⁺ and composition in silicate, borate, and phosphate glasses. *J Am Ceram Soc.* 1993;76:3081–3086.
39. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A.* 1976;32:751–767.
40. Appen AA. *Khimiya Stekla. (Chemistry of glass).* Leningrad: Khimiya Publishing House; 1970: p. 350.
41. Scholze H. *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften.* Berlin/ Heidelberg/ New York: Springer; 1988.
42. Zheng K, Zhang Z, Yang F, Sridhar S. Molecular dynamics study of the structural properties of calcium aluminosilicate slags with varying Al₂O₃/SiO₂ ratios. *ISIJ Int.* 2012;52:342–349.

SUPPORTING INFORMATION

Additional Supporting Information may be found online in the supporting information tab for this article.

How to cite this article: Veit U, Rüssel C. Density of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂-system—modeling vs measurement. *Int J Appl Glass Sci.* 2017;00:1–12. <https://doi.org/10.1111/ijag.12263>

3.4

U. Veit, C. Rüssel

“Elastic properties of quaternary glasses in the MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ system: modelling versus measurement”

Journal of Materials Science, 52.13 (2017) 8159-8175

DOI 10.1007/s10853-017-1023-8

Publikation: Elastic properties of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ system: modelling versus measurement		
Beteiligt an		
	Ulrike Veit	Christian Rüssel
Konzeption des Forschungsansatzes	x	x
Planung der Untersuchgen	x	
Datenerhebung Datenanalyse und -interpretation	x	
Schreiben des Manuskripts	x	x
Vorschlag Anrechnung Publikationsäquivalente	1,0	



Elastic properties of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ system: modelling versus measurement

Ulrike Veit^{1,*} and Christian Rüssel¹

¹ Otto-Schott-Institut, Jena University, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena, Germany

Received: 22 December 2016

Accepted: 16 March 2017

© Springer Science+Business Media New York 2017

ABSTRACT

The elastic properties of quaternary glass-forming systems within the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ composition were evaluated. Their compositions differed by not more than 3 mol% for each component from each other. After melting, the exact chemical compositions were determined using X-ray fluorescence, and the densities were measured by Archimedes method and pycnometer. This property and its dependency upon small variations in the composition are the main focuses of this paper. Experimental elastic properties such as Poisson's ratio and Young's modulus were calculated by measured ultrasound wave velocities (longitudinal and shear) at room temperature. Model calculations of the Poisson's ratios were not in satisfying agreement with the measured results. The experimentally determined data of the Young's modulus values ranging between 87 and 91 GPa were compared to different model calculations, which were mostly smaller than the measured ones, ranging—depending on the model—between 70 and 93 GPa. The effect of MgO was also studied by comparing the glasses with similar compositions without any MgO.

Introduction

The ternary systems CaO–Al₂O₃–SiO₂ and MgO–Al₂O₃–SiO₂ with minor additions of different network modifiers have been studied extensively with respect to their crystallization behaviour for possible use in hard disc substrates [1] or in dentistry [2, 3]. Furthermore, the glass systems are commonly used for fibre glass production in order to meet requirements for numerous applications [4–6], and they were proposed as laser materials as well [7–9]. The

quaternary glass-forming system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) is of particular interest, because of its inexpensive raw materials, its high corrosion resistance and its good mechanical properties. This is why these compositions have received much attention in scientific research [2, 3, 6, 10–15].

Glasses are known to be brittle, if exposed to mechanical or thermal stresses—unlike plastic and metals. The knowledge on mechanical properties and hence the mechanical strength is a crucial factor for structural applications of materials and is required

Address correspondence to E-mail: Ulrike.Veit@uni-jena.de

for the right choice of the most appropriate material for a particular application. Although all the characters of applied force, temperature, shape and surface defects significantly affect the strength of a glass product, the elastic properties are usually directly related to the Young's modulus [16]. According to Griffith's theory, the strength of materials increases with their elastic moduli but is also crucially dependent on the number and geometry of the defects, especially of micro-cracks [16].

An extensive number of publications on the structural and acoustic properties of multicomponent silicate glasses can be found in the literature [8, 17–22]. One of the best available techniques to investigate the acoustic properties of materials is the ultrasonic non-destructive pulse-echo technique because of the close association of the ultrasonic waves with the elastic and the inelastic properties of the materials [20].

The mechanical properties are highly dependent on the composition and upon the structure as well; the acoustic properties are also connected with those parameters. If multicomponent oxide glasses are assumed as solution of oxides in which each oxide has its own effect and no definite combinations occur, any structural or physical glass property as a whole can logically be considered as the sum of the effects of all individual oxides [19].

To overcome the problems of the classical time-consuming experimental procedure, coupling of modelling (optimization) and experiments is the means of choice. The key experimental conditions can be identified based on the pre-existing modelling results; afterwards experimental results can be used for the improvement in modelling. Hence, time and costs to perform experiments can be significantly decreased. The calculation of the Young's modulus (E) from the glass composition is advantageous for the development of glassy materials. Hence, many authors worked on models for the empirical calculation to enable an a priori assessment of Young's modulus [17, 18, 23–26].

To improve the long-term strength and longevity of materials and also properties such as corrosion resistance, it is needed to substitute alkali oxides by modifier oxides of higher valency. In this context, alkaline earth oxides such as CaO and MgO are of special interest. It was shown that magnesium oxide and calcium oxide as network modifiers affect the structure of the glass network [27]. The induced change in density could possibly affect the Young's

modulus as well. It has been shown that MgO increases the strength of aluminosilicate glass ceramics [28]. But the influence of magnesium ions on the elastic properties of glasses is not yet clearly described, especially if also other network modifiers occur.

For this work, glass compositions in the quaternary system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) without the addition of alkali oxides were prepared. Twenty-eight glasses within this system were melted and characterized. The chemical composition determined by X-ray fluorescence (XRF), the density (for more information, see Ref. [27]) and the acoustic properties were evaluated for each glass composition. The measured XRF data were used for further correlations of physical properties and to minimize the error if simulated and measured results were compared. The values of Young's modulus derived from experimental data were compared with different empirical models proposed by Makishima–Mackenzie [17, 18], Rocherulle et al. [23] and Priven [24]. Also, the ultrasound velocities were computed using empirical models. A correlation between the structure and the elastic properties of these glasses was also discussed. Furthermore, Young's moduli were compared with those of some glasses which did not contain MgO (from Ref. [15]).

Experimental procedure

Table 1 shows the chemical compositions of all studied 28 glasses. The used raw materials were pure quartz of grain size C, CaCO₃ and Al(OH)₃ and 4MgCO₃ × Mg(OH)₂ × 5H₂O (all Merck AG).

The concentration of each component does not differ by more than 3 mol% from that of the base glass composition 61.2 SiO₂, 26.3 mol% CaO, 8.6 mol% Al₂O₃ and 3.8 mol% MgO. This composition range was studied because the liquidus temperatures T_{Liq} are lower than 1300 °C and hence comparatively low. These compositions are advantageous because relatively low melting temperatures are necessary, and hence, an energy and environmentally advantageous production is possible [29]. Furthermore, they are fairly stable against devitrification.

The raw materials for 350 g glass were mixed by manual shaking. A portion of the powder mixture was filled into a platinum crucible, which was

Table 1 XRF values and nominal composition of glasses in mol%, calculated effective molar mass M_{eff} , calculated molar volume V_M and the calculated number of bridging oxygen per tetrahedron BO/T

Glass	Nominal compositions				XRF results normalized				M_{eff} (g/mol)	V_M (cm ³ /mol)	BO/T
	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)			
1	60.54	27.44	8.75	3.27	60.88	26.98	8.90	3.23	62.09	23.20	3.46
2	62.25	25.33	9.14	3.28	62.58	24.75	9.27	3.41	62.30	23.53	3.53
3	61.22	26.30	8.64	3.84	61.66	25.68	8.79	3.87	61.97	23.25	3.48
4	61.24	25.23	9.10	4.42	61.60	24.51	9.23	4.67	62.04	23.35	3.50
5	59.81	25.62	9.56	5.01	60.18	24.86	9.59	5.38	62.04	23.23	3.48
6	60.12	27.25	8.24	4.39	60.17	26.73	8.27	4.83	61.52	22.92	3.39
7	59.86	28.58	8.86	2.70	60.61	27.87	9.00	2.52	62.24	23.21	3.46
8	62.52	27.12	7.68	2.68	63.11	26.38	7.82	2.70	61.76	23.27	3.46
9	59.30	28.14	7.62	4.93	59.86	27.34	7.78	5.03	61.27	22.73	3.35
10	61.67	25.8	8.13	4.39	62.36	25.19	8.28	4.18	61.71	23.24	3.47
11	61.87	26.71	8.16	3.26	62.75	25.75	8.32	3.18	61.90	23.31	3.48
12	60.52	25.96	9.10	4.42	60.66	25.51	9.23	4.60	62.01	23.26	3.47
13	61.25	27.33	8.16	3.26	61.68	26.57	8.28	3.47	61.80	23.21	3.44
14	62.31	25.32	9.09	3.28	63.02	24.66	9.23	3.09	62.35	23.57	3.55
15	61.88	25.14	8.57	4.41	61.82	24.38	8.62	5.18	61.69	23.12	3.47
16	61.29	28.36	7.68	2.68	61.83	27.89	7.81	2.48	61.74	22.87	3.42
17	63.42	24.32	9.54	2.72	63.56	23.72	9.60	3.12	62.53	23.71	3.58
18	59.03	28.19	7.84	4.94	58.61	27.42	7.87	6.10	61.07	22.63	3.31
19	60.26	27.23	8.13	4.39	59.82	27.54	8.00	4.65	61.41	22.77	3.36
20	62.12	25.30	7.63	4.94	63.04	24.75	7.80	4.41	61.48	23.22	3.46
21	61.27	24.15	9.57	5.01	62.52	23.80	9.72	3.96	62.42	23.58	3.56
22	63.30	24.34	9.64	2.72	64.57	23.55	9.77	2.11	62.81	24.00	3.62
23	60.71	26.88	9.13	3.28	60.91	25.89	9.19	4.01	62.10	23.33	3.48
24	62.54	23.99	8.50	4.98	63.00	23.59	8.72	4.70	61.86	23.26	3.51
25	60.21	27.46	9.62	2.71	60.28	26.36	9.73	3.62	62.39	23.38	3.49
26	59.30	28.14	7.62	4.93	59.94	27.18	7.81	5.07	61.26	22.73	3.35
27	61.88	25.14	8.57	4.41	62.58	24.23	8.75	4.44	61.90	23.28	3.50
28	61.27	26.26	8.62	3.846	61.44	25.75	8.69	4.12	61.87	23.21	3.46

transferred to a Super-Kanthal furnace (MoSi₂ heating elements) and then heated up until the main part of carbon dioxide was evaporated and the batch had been fully sintered. Then, the next part of the raw materials was added. Subsequently, the temperature was increased to 1590 °C and held for two h or more for fining.

In order to achieve fast cooling, the melt was cast in 10 l of cold water and then dried at 120 °C. This procedure was supplied to increase the homogeneity of the glass. Subsequently, the glass was remelted at 1600 °C, kept for 3 h at this temperature and finally cast. For this purpose, two heat resistant steel (AL7) moulds were coated with boron nitride by using a spray and then preheated to 600 °C. The crucible

with the residual, adherent glass was then transferred again to the melting furnace and, after reheating, cast into the second mould. For thermal annealing, the glass was transferred to a cooling furnace preheated to temperatures slightly above the glass transition temperature, T_g , that is in the range from 775 to 805 °C depending on the glass composition. All glasses were cooled using the same procedure, and hence, a direct comparison of the densities and glass transition temperatures T_g is enabled although these properties might have only a slight effect on the cooling history [30]. The second glass block of each glass showed some striae. For the characterization of the density, only the first block was used.

The chemical composition of the glasses was determined by X-ray fluorescence (XRF) using a PANalytical MagixPro (4 kW Rh Tube).

The densities of the glasses were measured using a helium pycnometer (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH, Germany). The maximum size of the glass samples in the Accupyc 1330 is $15 \times 15 \times 30 \text{ mm}^3$. Furthermore, the density values were compared to values determined using the Archimedes method (buoyancy method) according to ASTM Standard C693-93 [31]. For this purpose, a high precision scale MC1 Analytik AC210 P (Fa. Sartorius AG, Göttingen) with a specific density accessory was used.

Young's moduli were measured using the ultrasound technique by Krautkrämer (USD 15 Krautkrämer-Branson, Austria) at room temperature [32]. The used glass samples were 20- to 30-mm-long cylinders with a diameter of 15 mm, the same as that of the transducer ($\varnothing 15 \text{ mm}$). Both edges were parallel to each other with deviations of less than 0.5 mm. By using this method, the longitudinal and transversal acoustic velocities were determined. The ultrasonic wave velocities were measured by using a pulse-echo technique, whereas the frequency of the longitudinal and transversal probes was 5 and 4 MHz, respectively. In particular, the elapsed time between the initiation and the receipt of the pulse was determined. The velocity v was then calculated by dividing the roundtrip distance $2a$ by the elapsed time Δt (see Eq. 1):

$$v = \frac{2a}{\Delta t} \quad (1)$$

where a is the thickness of the sample and Δt is the time interval from the initiation to the receipt of the pulse. The space between transducer and sample was filled with honey, which serves to couple the shear waves. From the respective velocities, the Poisson's ratio ν is calculated by Eq. 2:

$$\nu = \frac{\frac{1}{2} - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2} \quad (2)$$

where v_t and v_l are the shear (transversal) and the longitudinal sound velocities within the sample, respectively.

The Young's modulus E (in GPa) is finally calculated by Eq. 3 [33]:

$$E = 2\rho v_t^2(1 + \nu) = \frac{2\rho v_t^2}{1000000} \times \left[1 + \frac{0.5 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2} \right] \quad (3)$$

where ρ in g/cm^3 is the density of the glass sample and the v_t and v_l are the phase velocities given in m/s.

The theoretical maximum error propagation ΔE of the sonic modulus E (due to the random error of the measurement) can then be calculated as follows:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \times |\Delta \rho|\right)^2 + \left(\frac{\delta E}{\delta v_t} \times |\Delta v_t|\right)^2 + \left(\frac{\delta E}{\delta v_l} \times |\Delta v_l|\right)^2} \quad (4)$$

because the density ρ and the sound velocities v_t and v_l are the parameters, which show random machine errors of $\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ and $\pm 30 \text{ m/s}$, respectively. Their errors have to be included in the error propagation calculation. Each differentiation of the parameters is given by the following equations and needs to be multiplied with its own systematic error:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \left[1 + \frac{0.5 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2} \right] \times \frac{v_t^2}{500000} \quad (5)$$

$$\frac{\delta E}{\delta v_l} = \frac{2v_l v_t^4}{250000 \times (v_l^2 - v_t^2)^2} - \frac{\rho v_t^4}{500000 \times v_l^3 \times \left(1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)^2} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta v_t} = & \frac{\rho v_l}{250000} + \frac{\rho v_l}{500000 \times \left(1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)} \\ & + \frac{\rho v_t^3}{500000 \times v_l^2 \times \left(1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)^2} \\ & - \frac{\rho v_t^3}{125000 v_l^2 \times \left(1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)} \\ & - \frac{\rho c_t^5}{250000 v_l^4 \times \left(1 - \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2\right)^2} \end{aligned} \quad (7)$$

The propagation error of the measured sample is around 1.34 GPa—depending on the results of the phase velocities and the density.

The molar volumes of the glasses are calculated by Eq. 8

$$V_M = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (8)$$

where ρ is the glass density, x_i and M_i are the mole fraction and the molecular weight of the oxide component i , respectively.

Results and discussion

The glass transition temperatures T_g of the glasses vary between 754 and 783 °C, which is lower than the T_g of the calcium–aluminosilicate glass system without MgO, as reported in Ref. [15]. As stated in Ref. [34], the relaxation times of glasses at T_g are only few minutes. Within that time, the residual stresses in the melted glasses are gradually eliminated with increasing annealing time. Since all glass transition temperatures are well below 850 °C, the right cooling temperature of the cooling furnace at 850 °C has been chosen and the glasses can be considered as relaxed. As reported, for example, by DeGuire [22], all properties of glasses are affected by their thermal history. The faster a glass melt is quenched, the looser is the glass network structure. Hence, the density is decreased, which in turn might affect the elastic properties as well due to a change in phase velocities in the glasses. So it is crucial to cool down and relax the glass bulk structure properly. Furthermore, no stress-induced striae were found using photoelasticity to determine the stress distribution.

It has been shown in different studies on the glass structure of alumina silicate glasses, that Al_2O_3 is mostly incorporated into the glass network as $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra. They act as a network former as long as the molar concentrations of alkali or alkali earth oxides equal or exceed those of alumina [34–36]. The charges of the $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra need to be charge balanced by positively charged cations [35]. For metaluminous or peralkaline glasses, it is expected that all aluminium units form tetrahedra with 4/2 bridging oxygen. The mean number of bridging oxygen per network forming $[\text{SiO}_4]^-$ and $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra (BO/T or Q number) can be calculated from the chemical composition and is a simple measure of the connectivity and rigidity of the glasses [35, 36]. All glasses have a ratio of CaO or MgO to Al_2O_3 larger than 1, which means all tested samples contain high enough concentrations of network modifiers to compensate the negative charge of

all $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra. Hence, in all studied compositions, the $[\text{AlO}_4]^-$ -tetrahedra are considered to be charge balanced by Mg^{2+} and Ca^{2+} ions and do not lead to a depolymerization of the network; however, any excess Ca^{2+} and Mg^{2+} ions form non-bridging oxygen (NBO) sites and hence decrease the number of Si–O–Si bridges [34]. The higher the excess of calcium or magnesium ions is, the larger is the number of non-bridging-oxygen sites and the lower is the number of bridging oxygens per tetrahedron (BO/T), and the more pronounced is the depolymerization of the glass structure. Therefore, the BO/T can be calculated by the following equation:

$$\frac{\text{BO}}{\text{T}} = 4 - \frac{2 \times (n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{(n_{\text{SiO}_2} + 2 \times n_{\text{Al}_2\text{O}_3})} \quad (9)$$

where n_i is the concentration of the oxide in mol%.

Later on, the obtained results are also plotted against BO/T and discussed.

XRF

In Table 1, the glass compositions determined by X-ray fluorescence (XRF) of each glass composition are compared with their target compositions. The XRF values added up to at least 99.70 mol% and were normalized to 100 mol% for better comparison.

In all samples, the calcium oxide values were 0.4 to 1.1 mol% higher than the intended CaO concentration. The rise in the CaO concentration resulted mostly in a decrease in the SiO_2 and MgO concentrations, whereas Al_2O_3 showed always the same shift of around 0.1 mol%. Other trace oxides were not found in the melted glass samples within the sensitivity of the used method and equipment.

The glasses 26, 27, and 28 had the same nominal compositions as the glasses 9, 15, and 3, respectively, to check the reproducibility. The glasses 9 and 26 were very similar, whereas the glass duos 27/15 and also 3/28 show shifts within the MgO and SiO_2 concentrations of 0.75 and 0.22 mol%, respectively. In the following, the measured and normalized XRF data will be used for further correlations with physical properties. This also minimizes the deviation between simulated and measured densities.

Elastic properties

The phase velocities v_l and v_t are visible in Table 2. The differences between the minimum and

Table 2 Acoustic and mechanical properties of the glasses with two different samples from one melt with phase velocities c_l and c_t , Poisson's ratio ν , Young's modulus E

Sample	c_l in m/s ± 30 ms	c_t in m/s ± 30 ms	ν ± 0.006	K in GPa ± 5 GPa	G in GPa ± 0.6 GPa	E in GPa ± 1.3 GPa
1	6373	3644	0.257	61.2	35.5	89.2
2	6396	3656	0.257	61.1	35.4	88.9
3	6304	3636	0.251	58.8	35.2	88.0
4	6295	3655	0.246	57.9	35.5	88.3
5	6341	3621	0.258	60.7	34.9	88.3
6	6438	3648	0.264	63.7	35.8	90.4
7	6398	3639	0.261	60.2	34.8	89.4
8	6341	3605	0.261	60.7	34.5	87.0
9	6413	3646	0.261	63.0	35.8	90.2
10	6333	3606	0.260	60.5	34.5	87.1
11	6351	3609	0.262	61.0	34.6	87.3
12	6404	3658	0.258	61.7	35.6	89.6
13	6342	3673	0.248	59.2	35.9	89.7
14	6283	3647	0.246	57.5	35.2	87.6
15	6406	3672	0.255	63.9	35.6	90.3
16	6423	3615	0.268	64.4	35.3	89.6
17	6383	3659	0.255	60.4	35.3	88.7
18	6324	3625	0.255	60.6	35.4	88.9
19	6335	3630	0.256	60.9	35.5	89.2
20	n.d.	n.d.				
21	6386	3639	0.260	61.1	35.0	88.2
22	6337	3649	0.252	58.9	35.0	87.7
23	6358	3629	0.258	60.9	35.2	88.9
24	6334	3633	0.255	59.9	35.1	88.1
25	6329	3639	0.253	59.9	35.4	88.7
26	6358	3654	0.253	60.9	36.0	90.2
27	6351	3660	0.251	59.8	35.2	89.4
28	6326	3641	0.252	59.5	35.3	88.4

maximum values for v_l and v_t are 155 and 68 m/s, respectively. Considering the maximum theoretical error margin of ± 30 m/s, these glasses do not show a large deviation in their phase velocities, especially for v_t .

It is known that a decreasing ultrasonic velocity is related to the increase in the number of non-bridging oxygen and therefore a decrease in the connectivity of the glass network, where the modifiers break the bonds of the tetrahedral SiO_4 units [37].

As shown in Fig. 1, however, there is no clear correlation between the number of bridging oxygen per tetrahedral unit and the transversal and longitudinal phase velocities. The comparatively high error margin of the measurement system is probably overlying the small variations of the results for those glasses.

Poisson's ratio

For any structure, Poisson's ratio ν is formally defined as the ratio of lateral to longitudinal strain, produced if tensile forces are applied [38, 39]. If tensile stresses are applied parallel to the chains, the produced longitudinal strain will be the same for networks despite the linking of the network. However, the lateral strain (perpendicular to the chain) is greatest for a network with no bridging oxygen bonds (crosslink density = 0) as only ionic bonds and the weak interchain van der Waals forces contribute to the forces against contraction. The more crosslinks, i.e. the more bridging oxygen, occur within the glass network, the higher the decrease in the lateral strain. Hence, in a glass network in which the crosslink density—defined as the number of bridging oxygen

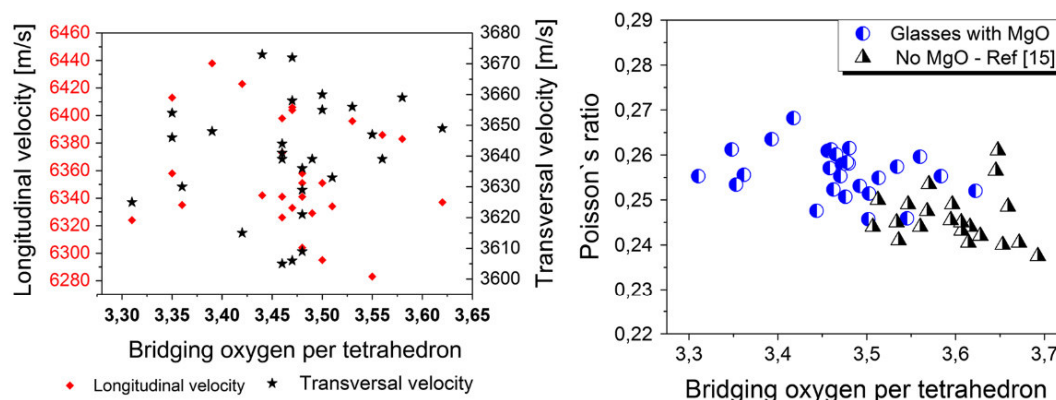


Figure 1 Phase velocities v_l and v_t and Poisson's ratio ν as a function of the number of bridging oxygen per tetrahedron.

per tetrahedron minus two—is doubled, the lateral strain will decrease to half of the value. Thus, the ratio of lateral to longitudinal strain, ν , in an isotropic vitreous network with a BO/T of two (crosslink density of zero) has Poisson's ratio ~ 0.4 , whereas networks with a BO/T of 3 or 4 (crosslink density of 1 or 2) lead to Poisson's ratios of ~ 0.3 and ~ 0.15 (f.e. pure SiO_2 with BO/T = 4, crosslink density of 2), respectively [25, 38]. This is in full agreement with the results of this paper. The Poisson's ratios calculated from the ultrasonic phase velocities lie between 0.246 and 0.268, and the number of bridging oxygen of the glasses is between 3.31 and 3.62. This correlation is shown in Fig. 1, where glasses with similar compositions, however, without MgO from Ref. [15] are included. The higher the BO/T of the glass, the lower their Poisson's ratio; this means the higher the network connectivity, the lower the ratio of lateral to longitudinal strain. Even those small changes within the composition of the glasses in this study (less than 3 mol% per component) notably affect the Poisson's ratio. This has also been described by Rouxel in Ref. [38]. Hence, the Poisson's ratio shows the expected trend in dependence on the glass network structure although the phase velocities do not.

Young's modulus

The values of Young's modulus—listed in Table 2 show only a very small (and unexpected) variation between 87 and 90.4 GPa (glass 8 and 6) even though the densities vary between 2.631 and $2.700 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$. The previous assumption that the addition of magnesium oxide to the different glass compositions, in varying amounts between 2 and 6 mol% MgO, would

have a greater influence on the elastic properties was proved as incorrect.

The glasses 9 and 26 with almost identical compositions have the same Young's moduli of 90.2 GPa. In analogy, the glass duo with the sample numbers 3 and 28 with similar compositions shows only small variations of 88.0 and 88.4 GPa. Within the distribution of values between 87.0 and 90.4 GPa, this is only a very small variation and is well below the possible maximum of the theoretical propagation error of ± 1.34 GPa. Hence, the determination of the elastic moduli shows a high reproducibility. Only in the case of the glasses 15 and 27, which had identical nominal compositions, more different moduli of 90.3 and 89.4 GPa were, respectively, obtained. This is easily explained by the MgO discrepancy of more than 0.7 mol% of the measured compositions of those two glasses (4.44 and 5.18 mol%).

Considering the comparatively small variation of the Young's moduli of only 3.4 GPa of the tested glasses, the maximum theoretical propagation error of the used equipment, given with ± 1.34 GPa, is a high deviation complicating the comparison and interpretation of results.

In comparison with glasses containing no magnesium oxide, the Young's moduli for the tested glasses were around 3 GPa higher. This is a significant difference, even taking the propagation error into account.

However, when interpreting Fig. 2, neither the effect of the MgO concentration nor that of the CaO concentration on the mechanical properties shows a clear trend. The Pearson correlation coefficients are 0.37 (0.43) for the correlation between MgO concentration (CaO concentration) and Young's modulus, which are comparatively small. This is due to the

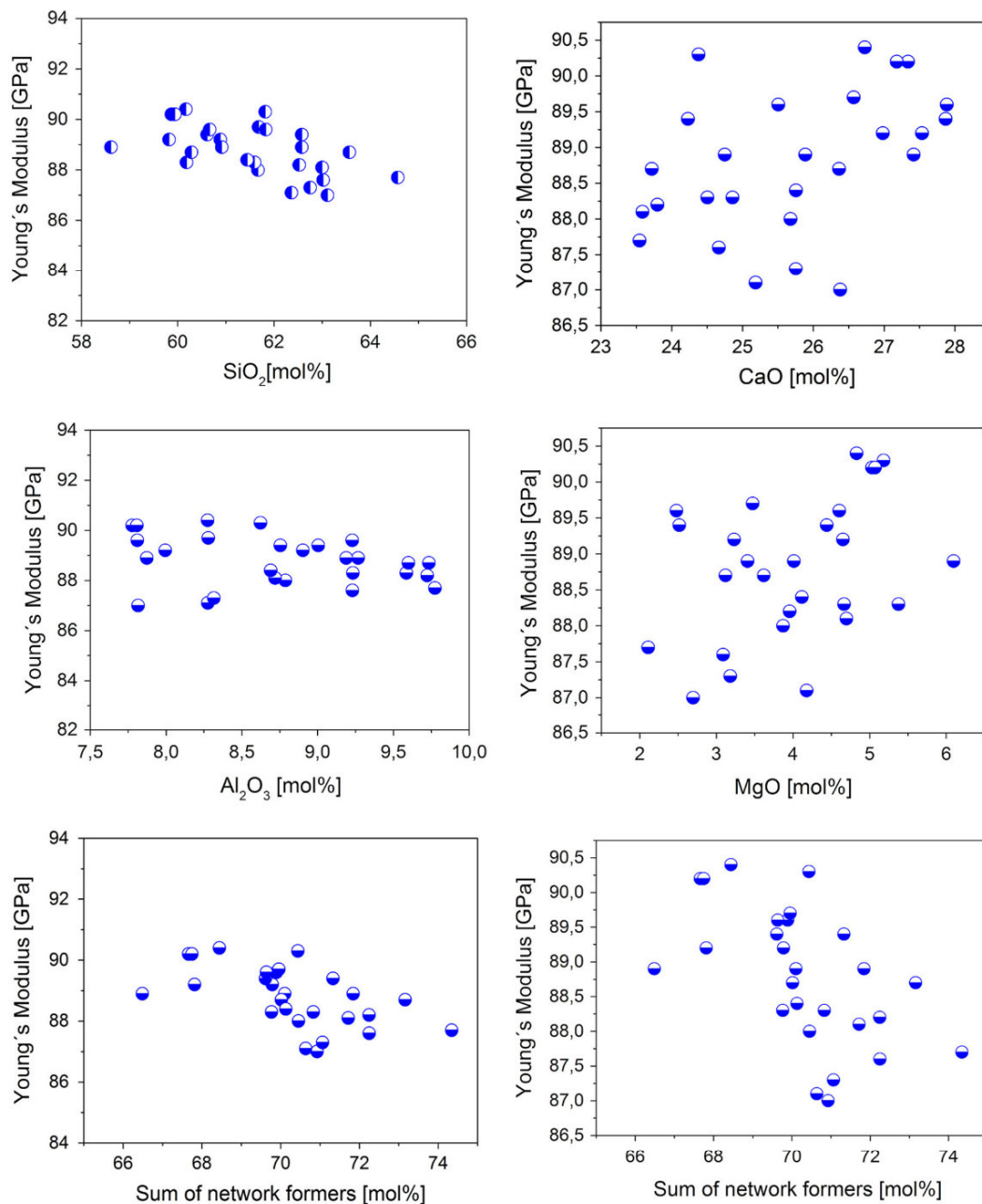


Figure 2 Young's modulus as a function of the oxide concentration.

small variation of the Young's modulus values; thus, the error of the values is too high to enable a more detailed interpretation. The correlation coefficients for the influence of SiO_2 and Al_2O_3 on the Young's modulus are -0.57 and -0.26 —and hence do not show a clear correlation either. The high deviation error of the experimental values is probably the

reason for this poor correlation. However, there is a visible trend to a decrease in Young's moduli with increasing concentration of network formers (negative correlation coefficients indicating an indirect proportionality). Furthermore, the positive correlation coefficients for network modifiers show a direct proportionality.

Substitution of network formers by network modifiers

The glasses 4 and 12 with almost identical MgO and Al₂O₃ concentrations illustrate that the substitution of SiO₂ by CaO results in increasing Young's moduli just as expected. Other examples that show similar behaviour are the glass sets 16 and 8 and 11 and 13.

The substitution of SiO₂ by MgO leads to a similar effect. For the glass sets with almost identical Al₂O₃ and CaO concentrations, such as 15 and 27, 17 and 22, 2 and 14, 4 and 14, and 6 and 13, the Young's moduli always increase if SiO₂ is substituted by MgO.

Furthermore, glasses from Ref. [15] without any MgO were compared to similar glass compositions

from this glass series. In Table 3 and Fig. 3, the results are displayed and show a linear trend.

Marzouk et al. [40] stated that the formation of non-bridging oxygen reduces the network connectivity, weakens the glass structure and hence should result in decreasing Young's moduli. They are in agreement with El-Moneim and Alenezy [19], who suggested that due to an increase in the glass samples' rigidity, the elastic moduli should increase. On the contrary, DeGuire et al. [22] mentioned that it was long and wrongly believed that the weak ionic bonds between modifiers and non-bridging oxygens (meaning a lower network connectivity than for pure vitreous silica) are mainly responsible for decreasing Young's moduli: A higher silica concentration and

Table 3 Shift of Young's modulus as function of difference of compositions Δ due to the substitution of SiO₂ by MgO in glasses

	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	E modulus (GPa)
Glass 15	61.82	24.38	8.62	5.18	90.3
Glass 27	62.58	24.23	8.75	4.44	89.4
Δ	-0.76	0.15	-0.13	0.74	0.9
Glass 22	64.57	23.55	9.77	2.11	87.7
Glass 17	63.56	23.72	9.6	3.12	88.7
Δ	1.01	-0.17	0.17	-1.01	-1
Glass 14	63.02	24.66	9.23	3.09	87.6
Glass 2	62.58	24.75	9.27	3.41	88.9
Δ	0.44	-0.09	-0.04	-0.32	-1.3
Glass 4	61.6	24.51	9.23	4.67	88.3
Glass 14	63.02	24.66	9.23	3.09	87.6
Δ	-1.42	-0.15	0	1.58	0.7
Glass 17 [15]	66.385	23.863	9.752	0	84.4
Glass 21	62.522	23.798	9.723	3.957	88.2
Δ	3.863	0.065	0.029	-3.957	-3.8
Glass 17 [15]	66.385	23.863	9.752	0	84.4
Glass 17	63.564	23.718	9.599	3.119	88.7
Δ	2.821	0.145	0.153	-3.119	-4.3
Glass 15 [15]	64.856	26	9.145	0	85.3
Glass 23	60.913	25.887	9.189	4.011	88.9
Δ	3.943	0.113	-0.044	-4.011	-3.6
Glass 2 [15]	64.983	26.663	8.09	0.263	84.4
Glass 6	60.168	26.728	8.274	4.83	90.4
Δ	4.815	-0.065	-0.184	-4.567	-6
Glass 14 [15]	65.762	24.962	9.276	0	84.35
Glass 2	62.576	24.75	9.267	3.408	88.9
Δ	3.186	0.212	0.009	-3.408	-4.55

Variation of components are given in bold

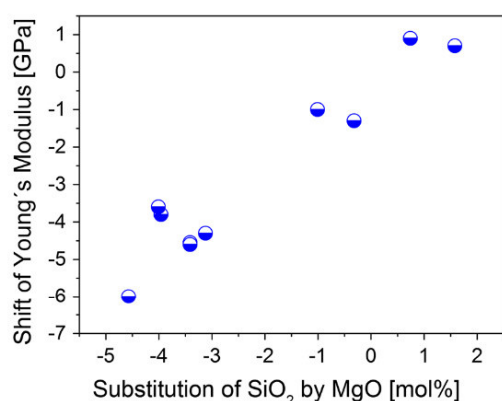


Figure 3 Shift of Young's modulus as a function of difference of compositions Δ due to substitution of SiO₂ by MgO.

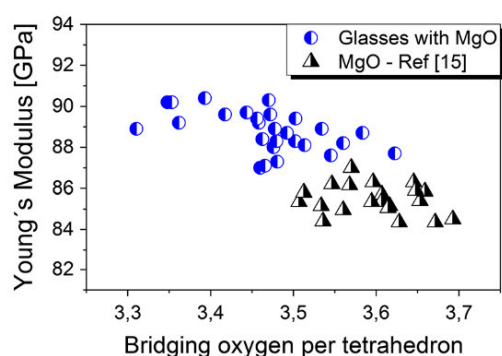


Figure 4 Young's modulus as a function of the number of bridging oxygen per tetrahedron.

therefore a smaller network modifier concentration should lead to a higher network connectivity and hence a higher Young's modulus. However, they found just the opposite, increasing network connectivity results in decreasing Young's Modulus. The results in this paper confirm this observation. As shown in Fig. 4, the obvious trend shows an indirect proportionality: the higher the number of bridging oxygen—and hence the rigidity—of a glass sample, the lower the Young's modulus. Including the calcium oxide-aluminosilicate glasses from Ref. [15] which do not contain any MgO into the consideration, then a clear trend towards higher moduli with decreasing network connectivity (BOT/E) is observed. Incorporating a higher quantity of network modifiers such as CaO and MgO into the glass structure leads to a decrease in the quantity of bridging oxygens within the network. Hence, the glass with the highest concentration of the network

formers Al₂O₃ and SiO₂ (glass 22) possesses the highest number of bridging oxygens per tetrahedron and therefore the highest network connectivity and also one of the lowest Young's modulus values with 87.7 GPa. The effect of decreasing Young's moduli with increasing SiO₂ concentrations within the glass system has also been reported in Ref. [15].

This can be explained by the fact that tightly packed glasses have higher elastic moduli than loosely packed glasses [18, 38]. A decrease in molar volume V_M (and hence an increase in packing density V_P) will strengthen the resistance of the glass network to compression and hence increase the Young's modulus as shown in Fig. 5. The higher the network modifier concentration in the tested glasses is, the stronger is the decrease in the molar volume (see Fig. 5). This is due to the incorporation of the network modifiers into the network's cavities which triggers a contraction of the glass network, which has already been reported by Vogel [30] for alkali oxides. Also, a trend towards higher Young's moduli with increasing concentration of network modifiers and decreasing silica concentration is observed in Fig. 2.

Hence, Young's moduli of silicate glasses are mostly affected by the freedom of silicate tetrahedra to pivot about their connecting oxygens into the cavities of the network if network modifiers are incorporated. Hence, the packing density is increased and the freedom of movement of the oxygen ions is restricted. Thus, less strain may be accommodated by Si–O–Si bonds bending before adjacent ions touch or repel each other, which in turn increases the Young's modulus [18, 22, 38]. This connection between packing density V_P and Young's modulus was also visible for the studied glasses in Fig. 6.

This explains the Young's moduli decrease with increasing silica concentration, which is in contrast to the long-lasting opinion of increasing modulus with higher rigidity of the glass. Even though the correlation between SiO₂ concentration and the Young's modulus had been the most pronounced (with -0.57), a high field strength of the network modifier has a larger effect on Young's moduli than the rigidity of the glass. So it can be concluded that competitive effects are influencing Young's modulus: The depolymerization results in lower network connectivity (and lower number of bridging oxygen per tetrahedron) which leads to decreasing Young's moduli, but this effect is (at least in this case) superimposed by the enhancement of Young's

Figure 5 Young's modulus and packing density V_p as a function of the molar volume V_M .

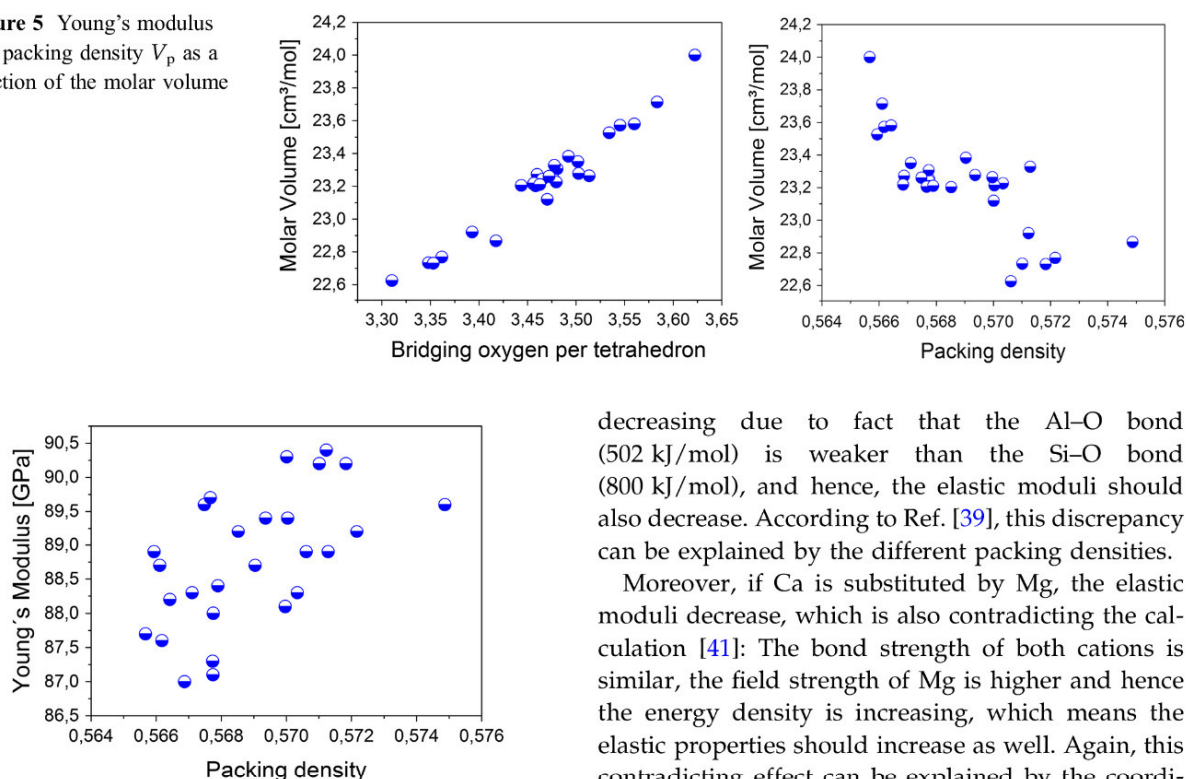


Figure 6 Young's modulus as a function of the packing density V_p .

modulus due to the increasing cohesion with the addition of modifiers and hence the influence of this effect is larger.

In the case of the studied compositions, a good correlation was found between the elastic properties, the number of non-bridging oxygens, and in particular the packing density. This can, however, not be generalized. As stated by Rouxel [39], it is of importance also to include the energy density of volume into the discussion. He further reported that in most glasses an increasing energy density correlates well with an increasing bulk modulus; however, there are some discrepancies, which are depending mostly on the glass composition.

For the glass composition system which is discussed in this report, according to the energy density, different elastic properties would be predicted. For example, the elastic moduli of the investigated glass compositions increase with increasing aluminium concentration. This was found in alumina silicates as well; nevertheless, it is somewhat surprising to the author of Ref. [39], because the energy density is

decreasing due to fact that the Al–O bond (502 kJ/mol) is weaker than the Si–O bond (800 kJ/mol), and hence, the elastic moduli should also decrease. According to Ref. [39], this discrepancy can be explained by the different packing densities.

Moreover, if Ca is substituted by Mg, the elastic moduli decrease, which is also contradicting the calculation [41]: The bond strength of both cations is similar, the field strength of Mg is higher and hence the energy density is increasing, which means the elastic properties should increase as well. Again, this contradicting effect can be explained by the coordination of the ions and the packing density of the glass. The results of the glass systems from this paper do not show clear results for the observation made by Rouxel [39] and Deriano [41] regarding the exchange of Ca and Mg due to the small deviation of the values. However, it was found that CaO shows the larger effect on the elastic properties and is overshadowing the effects of MgO.

Furthermore, plots of the shear modulus and the bulk modulus against the Young's modulus are shown in Fig. 7. Both the shear and the bulk modulus have the same relations to the discussed parameters as the Young's modulus.

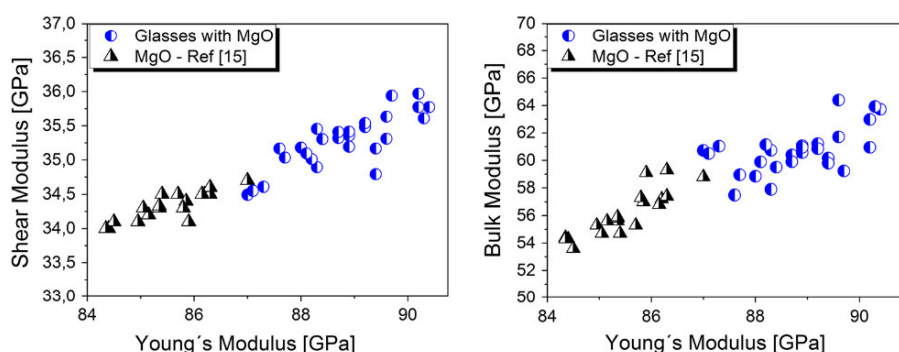
Prediction of elastic properties

Ultrasonic velocities

To predict the ultrasonic velocities of the characterized glasses, the methods developed by Priven [24], Demkina [42] and Makishima [17, 18] calculated via Sciglass version 6.6 [43] have been used.

The longitudinal phase velocities showed measured values varying between 6283 and 6438 m/s. The predicted values were between 5609 and 5651 m/s for Priven's estimation [24], 5418–5497 m/s for the method

Figure 7 Bulk modulus and shear modulus as functions of Young's modulus.



by Makishima and Mackenzie [18] and between 5466 and 5582 m/s using Gan Fuxi's technique [44] for the longitudinal phase velocity in the glasses. In Fig. 8, the calculated values are plotted versus the measured results and the straight line in this figure is the line of 1:1 correlation (i.e. has a slope of unity). All three estimations are at least 600 m/s below the line of unity; the theoretical data are significantly lower than the measured ones. The calculated values by Priven [24] with a relatively small distribution of only 40 m/s are considerably smaller than the experimental data with a variation of 155 m/s. The Makishima calculation found values between 5418 and 5497 m/s, whereas Gan Fuxi's method [44] showed values in between these two simulations. Furthermore, the slope of the simulated data is not following the increasing trend of the measured data, demonstrating that all models are not suitable to simulate data within a small composition range.

The experimental data of the transversal phase velocity of the glasses varied between 3605 and 3673 m/s. The estimation described by Priven [24]

showed values from 3609 to 3649 m/s for the transversal velocities and the model by Gan Fuxi [44] from 3515 to 3586 m/s. Makishima & Mackenzie [43] is only simulating longitudinal velocity; therefore, no calculation by his method could be done. As shown in Fig. 8, the estimated data are closer to the experimental data set compared to the longitudinal phase velocity. The model by Priven [24] is also partly equal to the empirical values. Taking into account the machine error of ± 30 m/s, the values given by the calculations according to Priven are all within the error margin of the measurement and can be considered to be in agreement with the experimental data. Gan Fuxi's calculation [44] has a very high deviation, but the data are significantly out of the error margin of the experimental data, and the relative error is around 4%.

Poisson's ratio

To predict the Poisson's ratio, the method developed by Priven [24] calculated via Sciglass version 6.6 [43]

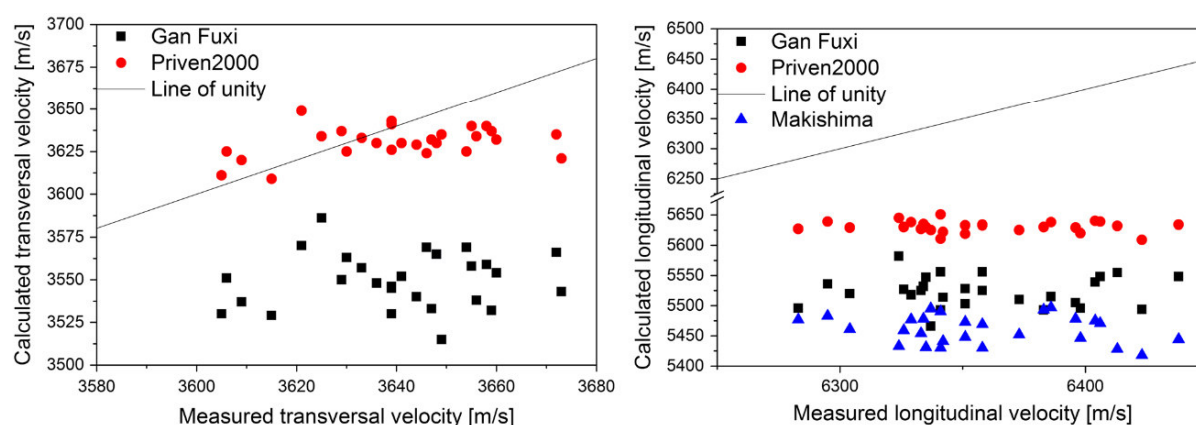


Figure 8 Measured ultrasound velocities versus model calculations.

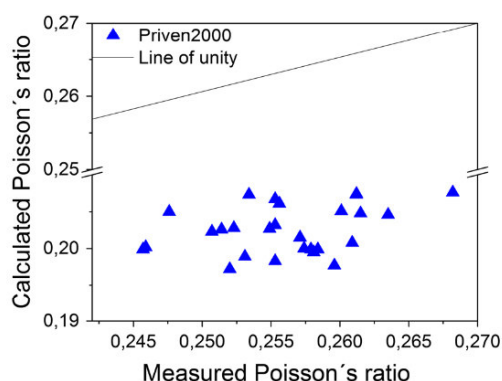
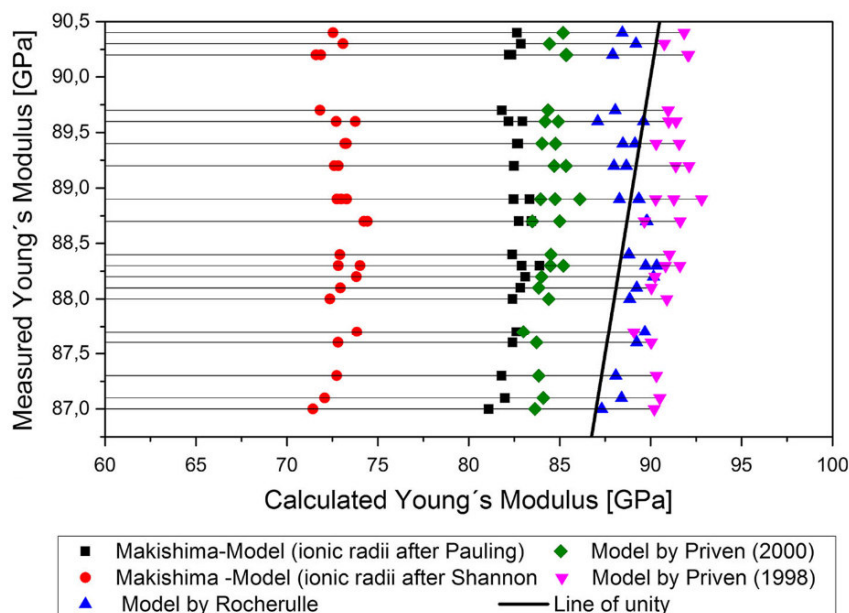


Figure 9 Measured Poisson's ratio versus model calculations.

has been used. As shown in Fig. 9, the calculated values between 0.197 and 0.208 are around 0.06 below the measured data and hence show a very high relative error of 17 to 23%. Priven's calculation is not in agreement with the experimental values. It should be mentioned that Priven's results are also not in agreement with the theoretical values given by Rouxel, Bridge and Greaves [25, 38], who described that networks with a BO/T of 3 have Poisson's ratios of ~ 0.3 and networks with a BO/T of 4–0.15. If linearly extrapolated, the Poisson's ratio of a glass with a BO/T of 3.5 should be higher than 0.225.

Figure 10 Measured Young's modulus versus model calculations.



Young's modulus

The experimental results of the elastic moduli were compared with predictions from existing empirical models. In Fig. 10, all computed values are displayed as a function of the measured values. The straight line in this figure is the line of 1:1 correlation (i.e. has a slope of unity).

One of the most widely used calculation models is that proposed by Makishima and Mackenzie in 1973 [17], which calculate Young's moduli E_{cal} of oxide glasses as function of the packing density V_p via the chemical compositions of the glasses and the dissociation energy of oxide constituents per unit volume according to the following equations:

$$E_{cal} = 83.6V_p \sum G_i x_i \quad (10)$$

where G_i is the dissociation energy (kcal) per unit volume (cm^3). The G_i factor is obtained from the dissociation energy per unit volume

$$G_i = U_i \frac{\rho_i}{M_i} \quad (11)$$

where U_i is the dissociation energy (kcal) per mole of component i , ρ_i is its density, and M_i is the molecular weight. The used values for U_i , ρ_i , M_i and G_i are displayed in Table 4. Lin and Liu [34] found in their

Table 4 Density (ρ), molar mass (M), dissociation energy per mole of component i (U), dissociation energy per unit volume (G), packing factor calculated with Shannon's [46] and Pauling's [45] radii (V_i), and the substitution factor for V_i by Rocherulle et al. [23] (C_i)

Oxide	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
ρ (g/cm ³) [47]	2.2	3.35	4.05	3.58
M (g/mol)	60.08	56.0774	101.96	40.3044
U (kcal/mol)/(kJ/mol) [48]	424/1775	257/1076	804/3366	222/930
G (kcal/cm ³)/(kJ/cm ³)	15.5/64.9	15.4/64.5	31.9/133.6	19.7/82.5
V_i (cm ³ /mol) with Pauling's radii	14.02	9.37	21.5	7.61
V_i (cm ³ /mol) with Shannon's radii	12.46	8.73	18.92	7.15
C_i [23]	0.6174	0.5530	0.8333	0.6750

work that using the density of quartz resulted in smaller deviations for low modulus glasses, whereas using the density of amorphous silica was better for the high modulus glasses. Therefore in this work, the density of amorphous silica was used as well. References [26, 38] reported that using the Makishima/Mackenzie model, it has been possible to calculate the Young's moduli for many silicate glasses with an accuracy of $\sim 8\%$, in particular for values < 100 GPa.

The values calculated by the Makishima/Mackenzie model for the glasses of this study are between 81.1 and 83.9 GPa and therefore around 6–7 GPa smaller than the measured ones. This is significantly out of the error margin of the experimental values.

It should be noted that for the calculation of the moduli, the atomic radii determined by Pauling [45] as described in Refs. [17, 18] and [23] were likewise used. But these radii do not take into account, in which coordination the ions occur. Especially for aluminium oxide, this is a problem concerning peraluminous or peralkaline melts. Although the empirical equations were designed for the use of Pauling's radii, it makes no sense to use ionic radii given by other authors. Nevertheless, if the atomic radii by Shannon [46] are used (0.39×10^{-10} , 0.72×10^{-10} , 1.00×10^{-10} , 0.26×10^{-10} , and 1.35×10^{-10} m for Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Si⁴⁺, and O²⁻, respectively), the calculation of Young's moduli results in values between 70 and 73 GPa, which are hence at least ten GPa lower than the experimental values.

Rocherulle et al. [23] stated that the agreement of Makishima/Mackenzie model with measured calculations was good for a majority of their tested samples. However, they found that the correlation between the measured and calculated elastic modulus values is not satisfactory for values greater than 100 GPa. So some modifications were introduced for the packing factor of Makishima's model, in which

the factor G_i (see Eq. 7) was substituted by the calculated factors C_i (taken from Ref. [26]). The authors found a better agreement with their experimental values particularly for values greater than 80 GPa. Among Rocherulle et al.'s tested glasses was also a glass with 60 mol% SiO₂, 30 mol% CaO and 10 mol% Al₂O₃, which is in the same composition range as the studied glasses. Its experimental Young's modulus was 86.2 GPa, and the calculated value according to Makishima was 80.8 GPa (both similar to our results). This is why Rocherulle et al.'s refinement of Makishima's calculation model was also applied to the glasses even though the Young's modulus of the glasses is only 87 GPa. The results are displayed in Fig. 10. These calculations gave values between 87 and 90 GPa. Values calculated using this method are closer to the experimental data and some even within the margin of error. The estimation by Rocherulle et al. gets better with increasing modulus, while the prediction of Makishima leads to increasing deviations to the real values and vice versa. Also in comparison with the glasses from Ref. [15] with slightly lower Young's moduli, the estimation is better.

Both calculations by the Rocherulle et al. and the Makishima/Mackenzie model use the experimentally determined density for the estimation, which means the prediction character is somewhat lost. If an empirically calculated value for the density is used, the propagation error increases immensely. In Ref. [27], a relative propagation error between 0.3 and 6% was found for the latest density models. A relative error of $\pm 3\%$ of the estimated density values—which would lead to an absolute error of around 0.1 g/cm³—results in a deviation up to 4 GPa just for the glass compositions of this paper. It might be even higher for other compositions with more or different components. Thus, the error of the models for density cannot be fully eliminated by the model calculations; the final error of both estimation methods will be

even higher. Therefore, this cannot be considered as an advantageous model calculation because the real error also depends on the unknown error of the density calculation.

Additionally, the Young's moduli have been calculated by the two methods proposed by Priven [24] using Sciglass 6.6 [43]. The calculations by Priven's method [24] are based on semi-empirical formulas similar to the chemical equilibria equations.

The values 83.0 to 86.1 GPa calculated via the method "Priven 2000" are lower than the data range of the older version "Priven 1998," which are between 89.1 and 92.8 GPa. They are both higher than the values calculated using the method of Makishima. "Priven 1998" data are even exceeding Rocherulle and his group's calculation and the line of unity, whereas the method "Priven 2000" is underestimating the Young's moduli of the glasses.

All calculation methods show the same deviation of around 3 GPa from the measured values, which is equal to the distribution of the actual determinations even though the actual values show shifts from 71 to 93 GPa.

Even though the approximation of Rocherulle et al. is closest to the experimental values, the model "Priven 2000" is considered as the best fitting one in this case. This is due to the fact that Rocherulle et al.'s estimation was calculated with real density results in this case and would be farther off if approximated density data were used.

Conclusions

The measured Young's moduli were between 87 and 90.5 ± 0.8 GPa. The comparatively small variations of composition had only a small effect on the tested properties, although significantly larger than the estimated propagation error. The Young's modulus decreases with increasing mean number of bridging oxygens per tetrahedron. Young's modulus was most strongly affected by the concentration of network modifiers: the higher the concentration of network modifiers, the higher the Young's modulus even though the depolymerization is also increasing and hence the network rigidity is decreasing. The increasing packing density if network modifiers are added to the compositions leads to a higher resistance of deformation and hence an increase in the

Young's moduli even though the network structure is depolymerized.

The ultrasonic phase velocities show no clear correlation with the number of bridging oxygens within the glasses, although the Poisson's ratio, which was derived from the phase velocities, correlates with an indirect proportionality. It increases with the number of bridging oxygens, which is explained by the increasing network rigidity. Nearly all model predictions for the phase velocities of the glasses by different authors are not in agreement with the measured results for the phase velocities.

The Makishima/Mackenzie model for the calculation of Young's Moduli gives acceptable results if Pauling's atomic radii for the ions are used [45]. Using Shannon's ionic radii [46] and taking the coordination of the ions into account, the agreement with the experimental data is worse. Rocherulle et al.'s enhancement of the Makishima/Mackenzie theory yields higher values than the measurement; however, they are closer to the measured data. Nevertheless, the results for both Makishima/McKenzie and Rocherulle et al.'s models are only close because experimental density values were used for the calculations. If the density would also be predicted by some model, the deviation of values would increase 6 GPa if the model has an relative error of 5%. The models by Priven [24] are closest in comparison with the other models. Due to the fact that no value for the density is needed for the calculation with Priven's Methods, they are considered to be the best for a rough estimation of Young's modulus.

Acknowledgements

This study was funded by 3B-The Fibreglass Company. S and T Center. Rue de Charneux, 59. 4651 Battice, and the Walloon Region, Belgium. The authors thank Yves Houet and Dimitri Laurent for the measurement of the X-ray fluorescence data and helpful technical counsel.

References

- [1] Dittmer M, Rüssel C (2012) Colorless and high strength MgO/Al₂O₃/SiO₂-glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent. *J Biomed Mater Res B* 100:463–470

- [2] Berndt S, Gawronski A, Patzig C et al (2015) Oriented crystallization of a beta-Quartz Solid Solution from a MgO/Al₂O₃/SiO₂ glass in contact with tetragonal ZrO₂ ceramics. *RSC Adv* 5(20):15164–15171
- [3] Dittmer M, Yamamoto CF, Bocker C, Rüssel C (2011) Crystallization and mechanical properties of MgO/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂ glass–ceramics with and without the addition of yttria. *Solid State Sci* 13:2146–2153
- [4] Wallenberger FT (2010) *Fiberglass and Glass technology: energy friendly compositions and applications*. Springer, New York
- [5] Wallenberger FT, Smrcek A (2010) The liquidus temperature; its critical role in glass manufacturing. *Int J Appl Glass Sci* 1(2):151–163
- [6] Veit U, Houet Y, Laurent D, Rüssel C (2015) Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis. *Thermochim Acta* 618:1–5
- [7] Tiegel M, Herrmann A, Rüssel C et al (2013) Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems. *J Mater Chem C* 1:5031–5039. doi:[10.1039/C3TC30761A](https://doi.org/10.1039/C3TC30761A)
- [8] Tiegel M, Hosseinabadi R, Kuhn S, Herrmann A, Rüssel C (2015) Young's modulus, Vickers hardness and indentation fracture toughness of aluminosilicate glasses. *Ceram Int* 41(6):7267–7275
- [9] Herrmann A, Rüssel C (2015) New aluminosilicate glasses as high-power laser materials. *Int J Appl Glass Sci* 6(3):210–219. doi:[10.1111/ijag.12127](https://doi.org/10.1111/ijag.12127)
- [10] Shin JW, Wilsmann W, Conradt R (2005) Thermochemical and physical properties of glasses based on the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. *Phys Chem Glasses* 46:128–131
- [11] Song M, Shu Q, Sichen D (2011) Viscosities of the quaternary Al₂O₃–CaO–MgO–SiO₂-slags. *Steel Res Int* 82:260–268
- [12] Kraxner J, Klement R, Chromčíková M et al (2008) The effect of CaO and MgO on physical properties of MgO–CaO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glasses with composition close to the E-glass fibers. *Adv Mater Res* 39–40:81–84
- [13] Abel BM, Mauro JC, Smedskjaer MM et al (2013) Liquidus surface of MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-forming systems. *J. Non-Cryst Solid* 363:39–45
- [14] Koch K, Trömel G, Heinz G (1975) “Das Zustandsdiagramm Al₂O₃–CaO–MgO–SiO₂ in polythermischer Darstellung, Tonind.-Ztg. *Keram. Rundsch* 99(3):57–62
- [15] Veit U, Rüssel C (2016) Density and young's modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂-system. *Ceram Int* 42:5810–5822. doi:[10.1016/j.ceramint.2015.12.123](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.123)
- [16] Hwa L-G, Hsieh K-J, Liu L-C (2003) Elastic moduli of low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Mater Chem Phys* 78(1):105–110
- [17] Makishima A, Mackenzie JD (1973) Direct calculation of Young's modulus of glass. *J Non-Cryst Solids* 12:35–45
- [18] Makishima A, Mackenzie JD (1975) Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass. *J Non-Cryst Solids* 17:147–157
- [19] El-Moneim AA, Alenezy A (2013) Structural and acoustic properties of lead silicate glasses doped with alkali and alkaline earth oxides. *Phys Chem Glasses Eur J Glass Sci Technol B* 54(5):232–237
- [20] Saddeek YB, Latif LAE (2004) Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses. *Phys B* 348:475–484
- [21] Hwa L-G, Lua C-L, Liu L-C (2000) Elastic moduli of calcium aluminosilicate glasses studied by Brillouin scattering. *Mater Res Bull* 35:1285–1292
- [22] DeGuire M, Brown SD (1984) Dependence of Young's modulus on volume and structure in alkali silicate and alkali aluminosilicate glasses. *J Am Ceram Soc* 67:270–273. doi:[10.1111/j.1151-2916.1984.tb18845.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb18845.x)
- [23] Rocherulle J, Ecolivet C, Poulain M et al (1989) Elastic moduli of oxynitride glasses. *J Non-Cryst Solids* 108:187–193
- [24] Priven AI (2004) General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. *Glass Technol* 45:244–254
- [25] Bridge B, Patel ND, Waters DN (1983) On the elastic constants and structure of the pure inorganic oxide glasses. *Phys Stat Sol (a)* 77:655
- [26] Inaba S, Fujino S, Morinaga K (1999) Young's modulus and compositional parameters of oxide glasses. *J Am Ceram Soc* 82(12):3501–3507
- [27] Veit U, Rüssel C (2014) Density of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂-system: modeling versus measurement. *Int J Appl Glass Sci*. doi:[10.1111/ijag.12263](https://doi.org/10.1111/ijag.12263)
- [28] PhD-Thesis (2014) Antje Gawronski, Jena University
- [29] Walter G, Vogel J, Hoppe U, Hartmann P (2003) Structural study of magnesium polyphosphate glasses. *J Non-Cryst Solids* 320(1-3):210–222
- [30] Vogel W (1994) *Glass chemistry*, 2nd edn. Springer, Berlin
- [31] ASTM C693-93 (2013) Standard test method for density of glass by buoyancy, ASTM international, West Conshohocken, PA. doi:[10.1520/C0693](https://doi.org/10.1520/C0693), www.astm.org
- [32] Krautkrämer J, Krautkrämer H (1969) *Ultrasonic testing of materials*. Springer, Berlin
- [33] Hill R (1963) Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *J Mech Phys Solids* 11(5):357–372
- [34] Lin C-C, Liu L-G (2006) Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses. *Phys Chem Miner* 33:332–346

- [35] Shelby JE (2005) Introduction to glass science and technology, 2nd edn. The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [36] Löwenstein W (1954) The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am Miner* 39:92–96
- [37] Gaafar MS, Marzouk SY (2007) Mechanical and structural studies on sodium borosilicate glasses doped with Er_2O_3 using ultrasonic velocity and FTIR spectroscopy. *Phys B* 338:294–302
- [38] Greaves GN, Greer AL, Lakes RS, Rouxel T (2011) Poisson's ratio and modern materials. *Nat Mater* 10:823–836
- [39] Rouxel T (2007) Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. *J Am Ceram Soc* 90:3019–3039
- [40] Marzouk SY (2010) The acoustic properties of borosilicate glass affected by oxide of rare earth gadolinium. *Phys B* 405:3395–3400
- [41] Deriano S, Rouxel T, Lefloch M, Beuneu B (2004) Structure and mechanical properties of alkali-alkaline earth-silicate glasses. *Phys Chem Glass* 45:37–44
- [42] Volf MB (1988) Mathematical approach to glass-glass science and technology 9. Elsevier, Amsterdam
- [43] Sciglass (2006) MDL[®] SciGlass, version 6.6. MDL Information Systems, Inc., San Leandro
- [44] Gan Fuxi (1963) New system of calculation of some physical properties of silicate glasses. *Sci Sinica* 12(9):1365–1391
- [45] Pauling L (1960) Nature of chemical bond and structure of molecules and crystals, 3rd edn. Cornell University Press, Ithaca
- [46] Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* 32:751–767
- [47] Lide DR (ed) (2008) CRC handbook of chemistry and physics, 89th edn. CRC Press, Boca Raton
- [48] Huggins ML, Sun K-H (1943) Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. *J Am Ceram Soc* 30(1):4–11

3.5

U. Veit, C. Rüssel

“Viscosity and liquidus temperature of quaternary glasses close to an eutectic composition in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system”

Journal of Materials Science, 52.13 (2017) 8280-8292

DOI <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1044-3>

Publikation: Elastic properties of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ system: modelling versus measurement		
Beteiligt an		
	Ulrike Veit	Christian Rüssel
Konzeption des Forschungsansatzes	x	x
Planung der Untersuchgen	x	
Datenerhebung Datenanalyse und -interpretation	x	
Schreiben des Manuskripts	x	x
Vorschlag Anrechnung Publikationsäquivalente	1,0	



Viscosity and liquidus temperature of quaternary glasses close to an eutectic composition in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system

Ulrike Veit^{1,*} and Christian Rüssel¹

¹ Otto-Schott-Institut, Jena University, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena, Germany

Received: 3 February 2017

Accepted: 24 March 2017

© Springer Science+Business Media New York 2017

ABSTRACT

The thermal properties of the quaternary glass-forming CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system were evaluated. Different glass compositions with an expected liquidus temperature—the lowest temperature at which both the crystal phase and the melt are thermodynamically stable—below 1300 °C were melted from pure raw materials. Each oxide concentration did not deviate by more than ± 3 mol% from that of the centre glass composition of 61.2 SiO₂, 26.3 CaO, 8.6 Al₂O₃ and 3.8 MgO. Viscosity data and the liquidus temperatures were determined, as well as the exact compositions of the respective glasses by X-ray fluorescence. It was of special interest for this study, whether small compositional changes have a stronger influence on T_{Liq} or T_3 . The T_3 -values, which are the temperatures attributed to a viscosity of 10³ dPa s—showed a much larger variation and are in the range from 1263 to 1363 °C. An exchange of the network formers Al₂O₃ or SiO₂ by network modifiers CaO and MgO resulted in a decrease in viscosity. The effect of MgO was also shown by a comparison with glasses of similar compositions but without any MgO. The exchange between Al₂O₃ and SiO₂ did not show a significant difference in viscosity whereas the substitution of CaO by MgO increased the viscosity. The liquidus temperature varied between 1137 and 1192 °C—less than expected for a composition close to an eutectic system.

Introduction

For the glass industry, data of a large variety of glass properties are required to guarantee an error-free production process and the applicability within the field of interest. For the production of reinforcement fibres, such as those for polymer matrix composites, the knowledge of the liquidus temperature T_{Liq} and

the temperature T_3 , which is attributed to a melt viscosity of 10³ dPa s are quite essential, because at this temperature, the glass melt is drawn to fibres [1–3]. In an industrial melt, crystallisation before and during the drawing needs to be avoided, because it affects the quality of the fibre or may even disrupt the drawing process. T_{Liq} is defined as the highest temperature at which crystals are thermodynamically

Address correspondence to E-mail: Ulrike.Veit@uni-jena.de

stable in contact to the glass melt and hence both phases are in equilibrium [1, 4, 5]. Below this temperature, crystals might be precipitated, and in any case will not dissolve [1, 6]. Hence, T_{Liq} is a key data point for an effective fabrication of the glass products, in case of temperature fluctuations below T_{Liq} which might induce devitrification. Since T_{Liq} delivers a clear indication of the minimum possible melting and forming temperature, the energy costs can then be estimated as well [4].

The melting and fining conditions in glass furnaces are strongly affected by the viscosity η [7, 8]. The processing temperature (denoted as T_3), is commonly recognised as fibre-forming temperature [2]. Also the temperatures throughout the glass cooling schedule are predetermined by the viscosity [9].

The difference between T_3 and T_{Liq} is hereby of special importance: $\Delta T (=T_3 - T_{\text{Liq}})$ is often used as a first approximation of the tendency towards crystallisation during glass fibre drawing. Commercial experiences in the reinforcement fibre industry show that the forming temperature T_3 should be at least 50 K higher than T_{Liq} . If ΔT is chosen too low, the production might be disrupted due to devitrification, if chosen too high, the energy costs are raised unnecessarily, which is of course unprofitable for the commercial glass production [10].

The glass-forming ability of a melt is closely related to the viscosity at T_{liq} —the liquidus viscosity (η_{liq}) of the system: a low T_{liq} generally correlates with a high viscosity at the liquidus temperature, resulting in a large kinetic barrier to the atomic rearrangements required for crystallisation [11, 12]. Good glass-forming compositions are thus found close to eutectic compositions [11]. It is therefore important to have accurate knowledge of phase equilibrium diagrams for the glass-forming systems of commercial interest.

Particularly in multicomponent systems, small composition changes can cause dramatic changes in the liquidus temperature [4, 6]. Veit et al. [5] reported that compositional changes within the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂—glass melt even smaller than 3 wt% may result in shifts of T_{Liq} by more than 20 K, causing a huge effect on ΔT as well.

For the present work, glass compositions in the quaternary system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ have been prepared and characterised. The region of interest was chosen within a range attributed to the lowest liquidus temperatures according to Figs. 3.318 and 3.319 of Ref. [13]. At these compositions, T_{Liq} is

smaller than 1300 °C and hence comparatively low. These glass compositions are favourable because relatively low melting temperatures were the goal of this study which would enable an energy and environmentally advantageous production [14].

The invariant composition with an T_{Liq} of 1130 °C has, according to Koch et al., a wt% composition of 22.0 CaO, 3.9 MgO 11.6 Al₂O₃, 62.5 SiO₂ (which is in mol% 23.88 CaO, 5.89 MgO, 6.92 Al₂O₃, 63.31 SiO₂). Since T_{Liq} might vary strongly if the composition is changed slightly, a composition range next to this invariant point was chosen: 23.9–28.6 mol% CaO, 2.7–5.0 mol% MgO, 7.6–9.6 mol% Al₂O₃ and 59–63.4 mol% SiO₂. This is highly advantageous, because commercially produced glasses occasionally show slight compositional changes and thus choosing a composition at the eutectic point might save heating energy, but it simultaneously increases the risks of disturbances and interruption during the production process: if the variation of T_{Liq} is too high in case of small composition changes and exceeds the drawing temperature, crystallisation might occur. Therefore, not only the chosen composition itself is of interest, but also the properties in the composition range around it. This is why it was of interest for this study, whether small compositional changes have a stronger influence on T_3 or T_{Liq} , especially regarding the overall impact on ΔT . Also the effect of the mixed alkaline earth (CaO and MgO) on the viscosity should be determined.

Altogether 28 glasses near the eutectic composition with the lowest liquidus temperature of 1130 °C have been melted and characterised [15]. The exact chemical composition as well as the liquidus temperature was determined and the temperature at a viscosity of 10³ dPa s was derived from the viscosity curves for each glass composition. Furthermore, these properties were compared with those of glasses without MgO from Ref. [16].

Experimental procedure

The chemical compositions of the 28 glasses are summarised in Table 1. The used raw materials were pure quartz of grain size C, CaCO₃ and Al(OH)₃ and 4MgCO₃·Mg(OH)₂·5 H₂O (all Merck AG). Each oxide concentration does not fluctuate by more than ±3 mol% from that of the centre glass mol% composition 61.2 SiO₂, 26.3 CaO, 8.6 Al₂O₃ and 3.8 MgO.

Table 1 Chemical compositions according to XRF-values and the nominal composition of glasses in mol%

Glass	Nominal compositions				XRF-results normalised				BO/ T
	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	SiO ₂ (mol%)	CaO (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	
1	60.5	27.4	8.8	3.3	60.9	27.0	8.9	3.2	3.46
2	62.3	25.3	9.1	3.3	62.6	24.8	9.3	3.4	3.53
3	61.2	26.3	8.6	3.8	61.7	25.7	8.8	3.9	3.48
4	61.2	25.2	9.1	4.4	61.6	24.5	9.2	4.7	3.50
5	59.8	25.6	9.6	5.0	60.2	24.9	9.6	5.4	3.48
6	60.1	27.3	8.2	4.4	60.2	26.7	8.3	4.8	3.39
7	59.9	28.6	8.9	2.7	60.6	27.9	9.0	2.5	3.46
8	62.5	27.1	7.7	2.7	63.1	26.4	7.8	2.7	3.46
9	59.3	28.1	7.6	4.9	59.9	27.3	7.8	5.0	3.35
10	61.7	25.8	8.1	4.4	62.4	25.2	8.3	4.2	3.47
11	61.9	26.7	8.2	3.3	62.8	25.8	8.3	3.2	3.48
12	60.5	26.0	9.1	4.4	60.7	25.5	9.2	4.6	3.47
13	61.3	27.3	8.2	3.3	61.7	26.6	8.3	3.5	3.44
14	62.3	25.3	9.1	3.3	63.0	24.7	9.2	3.1	3.55
15	61.9	25.1	8.6	4.4	61.8	24.4	8.6	5.2	3.47
16	61.3	28.4	7.7	2.7	61.8	27.9	7.8	2.5	3.42
17	63.4	24.3	9.5	2.7	63.6	23.7	9.6	3.1	3.58
18	59.0	28.2	7.8	4.9	58.6	27.4	7.9	6.1	3.31
19	60.3	27.2	8.1	4.4	59.8	27.5	8.0	4.6	3.36
20	62.1	25.3	7.6	4.9	63.0	24.8	7.8	4.4	3.46
21	61.3	24.2	9.6	5.0	62.5	23.8	9.7	4.0	3.56
22	63.3	24.3	9.6	2.7	64.6	23.6	9.8	2.1	3.62
23	60.7	26.9	9.1	3.3	60.9	25.9	9.2	4.0	3.48
24	62.5	24.0	8.5	5.0	63.0	23.6	8.7	4.7	3.51
25	60.2	27.5	9.6	2.7	60.3	26.4	9.7	3.6	3.49
26	59.3	28.1	7.6	4.9	59.9	27.2	7.8	5.1	3.35
27	61.9	25.1	8.6	4.4	62.6	24.2	8.8	4.4	3.50
28	61.3	26.3	8.6	3.8	61.4	25.8	8.7	4	3.46

The glasses 26, 27 and 28 had identical compositions as the glasses 9, 15 and 3, respectively, to check the reproducibility. The glass melt of 300 g was prepared from pure raw materials and then mixed by manual shaking.

A portion of the weighed raw materials was filled into a platinum crucible and heated up in a furnace with MoSi₂ heating elements until the major part of carbon dioxide was evaporated. Then, the next portion of the raw materials was added and the temperature was increased to 1590 °C and held for another 2 h.

To achieve comparatively rapid cooling, the melt was cast in 10 l of cold water and subsequently dried at 120 °C to improve the glass homogeneity. Afterwards, the glass was melted at a temperature of

1600 °C again, kept for 3 h, and finally cast on heat resistant steel (AL7) moulds spray coated with boron nitride and preheated to 600 °C. The crucible with the residual, adherent glass was reheated and cast into the second mould. After casting, the glass was transferred to a muffle furnace preheated to a temperature in the range from 775 to 805 °C, depending on the glass composition, slightly above the glass transition temperature, T_g . This cooling procedure was supplied to all glasses, and hence a direct comparison of densities and T_g is facilitated although the cooling rate might have a slight effect on the glass properties [17].

The compositions of all samples were determined using X-ray fluorescence (XRF) with a PANalytical MagixPro (4 kW Rh Tube, Kassel, Germany).

The glass transition temperatures T_g were determined via dilatometry in the temperature range from 200 to 900 °C using a heating rate of 5 K min⁻¹ (dilatometer DIL 402 PC, NETZSCH Gerätebau GmbH, Germany). Cylindrical samples with length of around 20 mm and a diameter of 8 mm were drilled out of the first cast glass bulk.

The viscosity was determined via rotation-viscometry (Bähr VIS 403). The data were analysed by fitting the data points with polynomials using the software Origin 8.0 (OriginLab, Northampton, MA, USA) in order to obtain T_3 . In this test, the torque required to maintain a preset rotational frequency of a cylindrical spindle inserted in a platinum crucible (containing exactly 13.8 cm³ of glass) was measured as a function of the temperature. Two runs at 250 and 10 rotations per minute were performed for each composition. From this torque, the corresponding viscosity was calculated.

The viscometer was calibrated using a DGG standard glass and was also tested with Advantex®, a registered trademark of Owens Corning which was used under license. The temperature accuracy of the viscometer was given with ± 0.1 K. The measured T_3 of Advantex® was between 1170 and 1177 °C in those tests and corresponds very well with the theoretical value of 1173 °C. In some more experiments with Advantex®, it was found that a change in volume of up to 0.5 cm³ did not affect the T_3 —determination by more than 1 K, indicating this systematic error is minimal. Since the investigated glasses are slowly crystallising glasses, a shift of viscosities due to small crystals within the melt can be ruled out. Overall, a maximum error of ± 6 K is expected.

For the determination of T_{Liq} (following the ASTM standard procedure C829-81 [18]), crushed glass with a grain size smaller than 850 μ m was filled into a platinum boat 250 mm in length and 10 mm in width. The platinum boat was then put into an Orton tubular furnace with 8 built-in thermo-couples for temperature surveillance and remelted at 1500 °C for 1 h to reduce gas bubbles which might affect the interpretation of results. Afterwards, the temperature was reduced to the range of interest and held for 24 h to induce crystallisation within the glass melt. Subsequently, the position of the crystals was studied using an optical microscope. The position in the boat and its corresponding annealing temperature was determined, where the crystals are found—going

from high to low temperatures and is then attributed to the temperature which corresponds to T_{Liq} .

To ascertain the correctness and precision of the gradient furnace, a Standard Reference Glass (NIST 1416) from the National Institute of Glasses and Technology for the calibration of gradient furnaces was tested. This glass has a theoretical T_{Liq} of 1147 ± 4 °C. The experimental results of 1145 and 1142 °C correlate well with the theoretical value, demonstrating the right temperature regime within the used gradient furnace. Then, around 50 trials with glasses of a similar composition to the tested glasses and a theoretical T_{Liq} of 1220 °C were performed in the gradient furnace to test the repeatability of the measurement method. The values varied between 1214 and 1223 °C with a mean value of 1218.7 °C and a standard deviation of 2.7 K for this glass trial. Under the assumption that the values of the results are normally distributed, the measurement uncertainty is ± 7 K at 3 SIGMA.

Results and discussion

Chemical composition, XRF

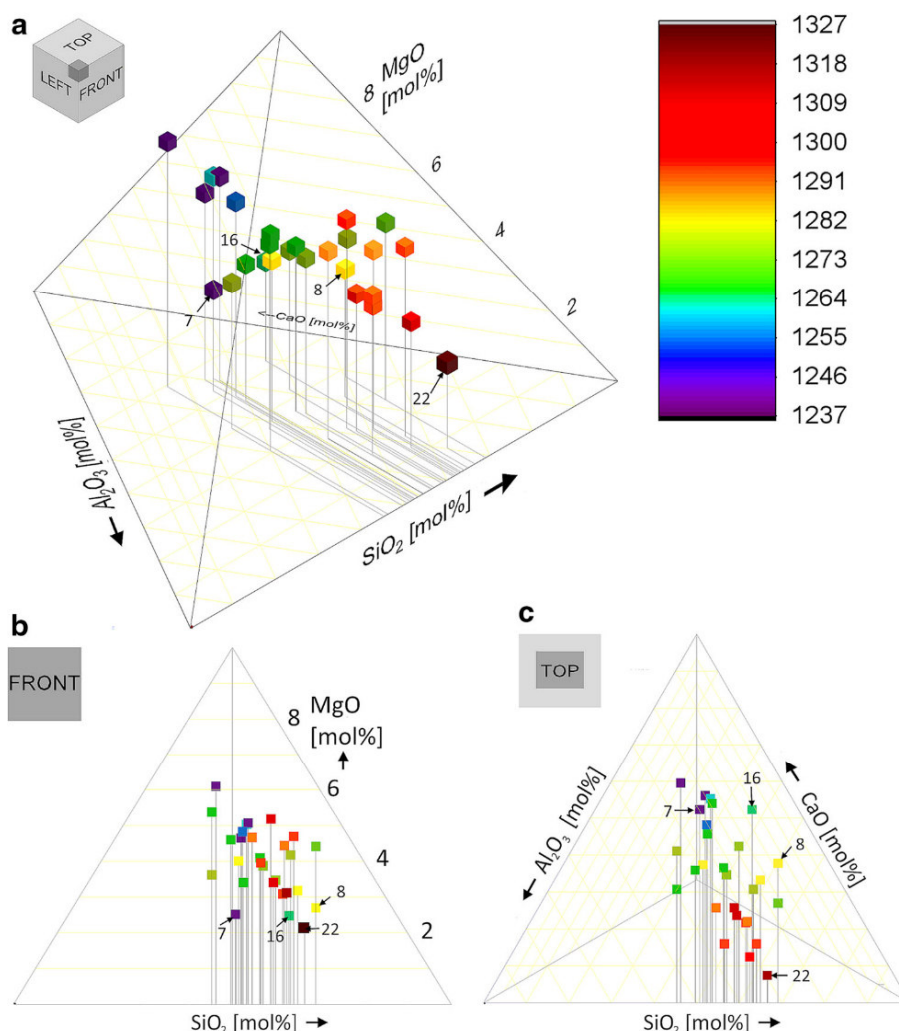
In Table 1, the nominal and the glass compositions determined by X-ray fluorescence (XRF) are summarised. The XRF-values added up to at least 99.74 wt% (indicating a very low amount of tramps) and have been normalised to 100 mol% for better comparison. In the following, the normalised XRF—data will be used for further correlations with the thermal properties.

In all samples, a shift of 0.4–1.1 mol% of the calcium oxide values from the intended CaO concentration was noticed. The higher CaO concentration mostly caused a decrease in the SiO₂ and MgO concentrations, whereas Al₂O₃ showed always a similar deviation of around 0.1 mol%.

The glasses 26, 27 and 28 had the same chemical compositions as the glasses 9, 15 and 3, respectively, to check the reproducibility. The glasses 9 and 26 were very similar and are thus comparable with each other. But glass set 27 and 15 and glass duo 3 and 28 show shifts within the MgO and SiO₂ concentrations of 0.8 and 0.2 mol%, respectively. Hence, the comparability is lower.

In Fig. 1, the analytically measured compositions (XRF) are illustrated in a 3D quaternary diagram,

Figure 1 Temperature T_3 at a viscosity of 10^3 dPa s as a function of the composition (mol%) in a 3D phase diagram, with view from *side* (a), *front* (b) and *top* (c).



which is displayed from different angles for visualisation and better understanding.

Glass transition temperatures T_g

The glass transition temperatures, T_g , of the glasses are listed in Table 2. The transition temperatures of these 28 glasses vary between 754 and 783 ± 3 °C. It is well known that the relaxation times of glasses are only a few minutes at T_g [19, 20]. Also, the residual stresses in the glasses are gradually eliminated with increasing annealing time or temperature. Since all T_g values are lower than 800 °C, the right cooling temperature of the cooling furnace has been chosen and the glasses are relaxed.

The T_g values of the glasses 9 and 26 with almost identical compositions are 762 and 758 °C,

respectively. Due to the limitations of the T_g -calculation with the tangent method in the applied analysis program, an error of ± 3 K has to be taken into account. Hence, the results can be treated as identical values. Also the samples with identical compositions, 27 (765 °C) and 28 (771 °C), show only small deviations of 3 and 2 K from the corresponding original glasses 15 (762 °C) and 3 (773 °C), respectively. This can easily be explained by the analytical error of the tangent method when using the evaluation software.

In Fig. 3, the obtained T_g values are illustrated as function of the number of bridging oxygen per tetrahedron.

All glasses are peralkaline compositions, i.e. they have a ratio $(\text{MgO} + \text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ larger than 1 . Hence, all tested samples contain network modifier

Table 2 Measured glass transition temperatures (T_g), processing temperatures (T_3)—and liquidus temperatures (T_{liq}) of the studied glasses

Glass	T_g (°C)	T_3 (°C)	T_{liq} (°C)	ΔT (K)
1	771	1269	1140	129
2	775	1301	1147	154
3	773	1277	1138	139
4	771	1286	1147	139
5	766	1269	1192	77
6	765	1254	1170	84
7	770	1238	1158	80
8	769	1282	1155	127
9	762	1258	1165	93
10	763	1278	1140	138
11	774	1280	1150	130
12	770	1273	1158	115
13	760	1275	1150	125
14	777	1298	1151	147
15	762	1294	1140	154
16	765	1266	1175	91
17	779	1308	1163	145
18	755	1241	1176	65
19	754	1237	1164	73
20	766	1268	1161	107
21	767	1294	1144	150
22	783	1327	1165	162
23	771	1280	1153	127
24	767	1296	1158	138
25	768	1278	1150	128
26	758	1240	1169	71
27	765	1286	1165	121
28	771	1271	1142	129
MIN	754	1237	1138	65
MAX	783	1327	1192	162

concentrations which are high enough to compensate the negative charge of the $[\text{AlO}_4]^-$ tetrahedra, and therefore aluminium oxide is built into the network as a network former, i.e. in fourfold coordination. When all $[\text{AlO}_4]^-$ tetrahedra are charge compensated by the network modifiers Ca^{2+} -ions or Mg^{2+} -ions, any excess Ca^{2+} and Mg^{2+} form non-bridging oxygen (NBO) sites and hence decrease the number of Si–O–Si bridges and therefore the number of bridging oxygen per tetrahedron (BO/T) [21]. This means, the higher the concentration of network modifier is, the larger is the number of non-bridging oxygen sites and the lower is the number of bridging oxygen per tetrahedron (BO/T) and the more pronounced is the weakening of the glass structure. Obviously higher concentrations of network modifiers decrease the

transition temperature. Also in the comparison with glasses from Ref. [16], where glasses with similar compositions but without MgO were characterised, the slope is clearly visible. It is interesting to notice that the distribution of the T_g —values in the present paper is obviously broader than in the glasses which do not contain MgO.

The temperature T_3 at which the viscosity is 10^3 dPa s

In Table 2, the results for T_3 are summarised. It is obvious, that the comparatively small changes in the chemical composition are able to cause a huge variation of the temperature at which the viscosity is 10^3 dPa s and thus also of the working temperatures. This is a possible threat for ensuring a smooth process. The data show variations between 1237 °C (glass 19) to 1327 °C (glass 22), i.e. by 90 K, even though glasses with only small changes in the composition were studied. All viscosity curves had similar slopes showing that all glasses in this composition range have similar (temperature dependent) activation energies.

In Fig. 1, the T_3 -temperatures of the glasses are presented as a function of the determined XRF-composition in a ternary phase diagram for better visualisation.

The colour code for the temperatures varies from the lowest value of T_3 for glass 19 with 1237 °C (violet) and the highest glass fibre-forming temperature at a viscosity of 10^3 dPa s for composition 22 with 1327 °C (dark red). This colouration is a guide for the eye.

Influence of the components

From the top view in Fig. 1, the effect of the calcium oxide concentration on the viscosity of the glass melt is apparent. The higher the CaO concentration in the glass melt is, the lower is the temperature, attributed to a melt viscosity of 10^3 dPa s: the highest T_3 -temperature, that of glass 22 (dark red-bottom of picture) with 1327 °C had a CaO concentration of only 23.5 mol%, whereas the glass 7 (violet—top of picture) with the lowest T_3 had a CaO concentration of 27.9 mol%. Moreover, the colouring between those two extrema is following the rainbow colouring of the legend with rising CaO concentration.

Furthermore, T_3 increases with higher SiO_2 concentrations. This is also clearly visible in Fig. 2. An

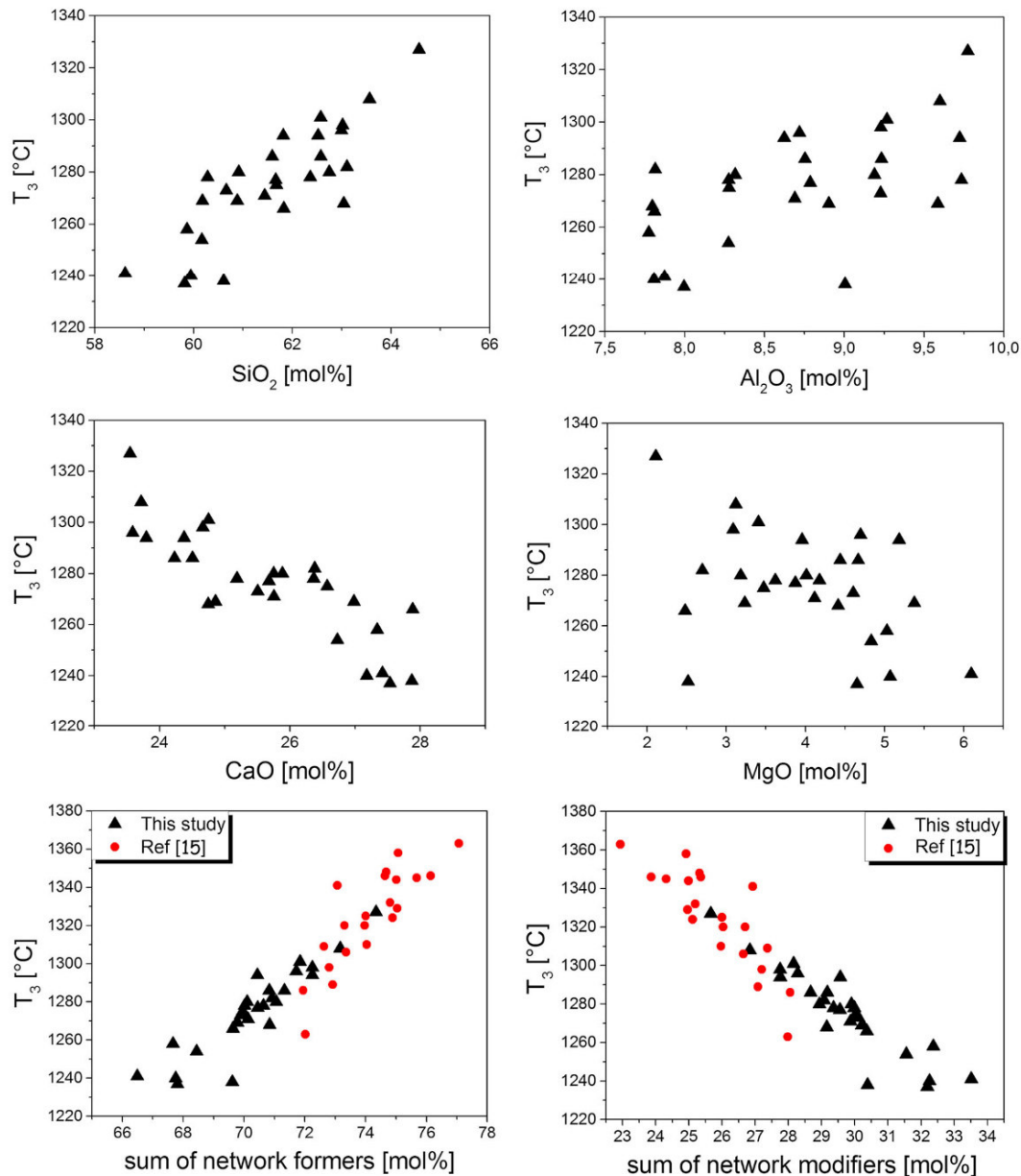


Figure 2 T_3 as function of oxide concentrations.

increasing Al_2O_3 concentration does not seem to affect T_3 significantly. Those results are correlating with Ref. [16] where ternary CaO – Al_2O_3 – SiO_2 glasses are described, i.e. without MgO and have been described in the literature as well [17].

As shown in Fig. 3, there is a clear correlation between the BO/T and the T_3 (and also T_g). Inserting more network modifiers such as CaO and MgO into the glass structure leads to an increase in non-

bridging oxygens bonds within the network. Hence, the glass with the lowest concentration of the network formers Al_2O_3 and SiO_2 (glass 7) has the lowest BO/T and thus the lowest network connectivity. This explains the decrease in T_3 as well: the lower the network connectivity, the smaller is the rigidity, i.e. the resistance to movement of the clusters in the melt and in consequence the lower is the viscosity. Therefore, the temperature at the viscosity of

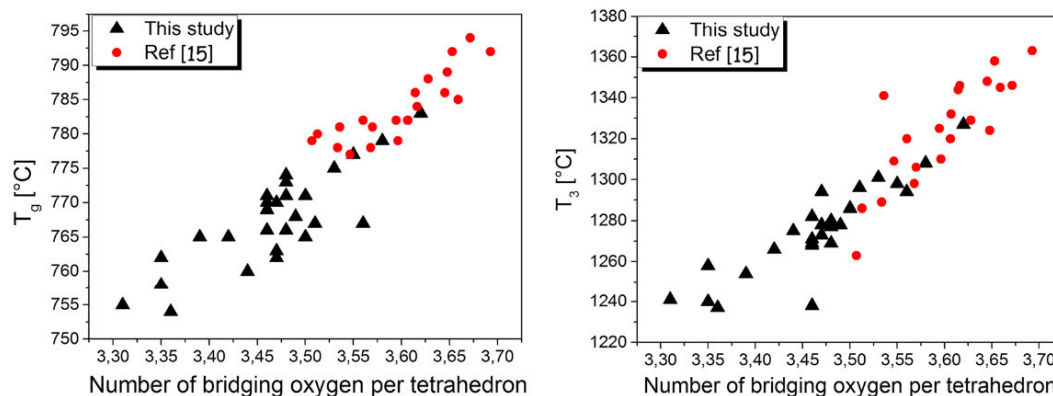


Figure 3 T_3 and T_g as a function of the number of bridging oxygen per tetrahedron.

10^3 dPa s, which is of interest in this study, is lower for glasses with high concentration of alkaline earths.

This is proved by the comparison of the 5 glass duos 15 and 27, 17 and 22, 2 and 14, 4 and 14, and 6 and 13, with almost identical Al_2O_3 and CaO concentrations: T_3 is significantly decreasing if SiO_2 is substituted by MgO.

Furthermore, if comparing glasses 4 and 12 with almost identical MgO and Al_2O_3 concentrations, it is visible, that the substitution of SiO_2 by CaO results in decreasing temperatures at a viscosity of 10^3 dPa s, just as expected. Other examples which show similar behaviour are the glass duos 16 & 8 and 11 & 13. Additionally, T_3 values from Ref. [16] without any MgO were compared to similar glass compositions from this glass series. In Table 3 and Fig. 4, the results are displayed and show a linear trend. If 5 mol% of SiO_2 are exchanged by MgO, T_3 decreases by 60–80 K. A substitution of 3.2 mol% MgO by SiO_2 —hence, more network modifiers are in the system—increases T_3 by 66 K.

However, when interpreting Fig. 1—the front view—and also Fig. 2d the influence of the MgO concentration on the T_3 does not show a clear trend: it does not seem to be affected by increasing MgO concentrations. This is because the temperature of the CMAS-glasses depends more strongly on the CaO than on the MgO concentration. The glasses 7, 8, 16 and 22, which have similar MgO concentrations of around 2.5 mol% showed increasing T_3 -temperatures which are all between 1238 and 1327 °C (see Fig. 1 Front view/Table 2). This can easily be correlated with the increase in the CaO concentration (see Fig. 1,

top view), which increases from 23.5 to 27.9 mol%. The direct comparison of different glass sets with similar concentrations of silica and alumina (1 and 7 and 12) shows that the substitution of CaO by MgO increases T_3 . This is not observed in the glass sets 12 & 23 and 5 & 25; however, the temperature shifts of only 6 and 9 K, respectively, are within the error of the method and therefore not significant.

For the set 1, 7 and 12, an interesting effect was noticed if one network modifier is exchanged by another. For the glass duo 7 and 1, with increasing MgO concentration from 2.5 to 3.2 mol%, the temperature increases by 31 K, whereas from glass 7–12, even though another 1.4 mol% are added, the temperature changes only by 4 K. Also for the glass set 12 and 23, where the MgO—concentration is increased from 4.0 to 4.6 mol%, the measured temperature change is only 6 K, and for glass set 25 and 5, where the MgO concentration is increased from 3.6 to 5.4 mol%, the temperature change is only 9 K. Although in both sets, the temperature change is contradicting to the trend, it can still be concluded that the effect of the alkaline earths gets less pronounced if their concentrations are higher. It has already been described by, e.g. Vogel that the viscosity changes are less significantly if more alkaline network modifiers are added. In the glass compositions studied in this paper, this effect is also observed, if there is already a network modifier incorporated into the network (CaO) and a second one is added (MgO).

It was expected that the incorporation of MgO as substitute of the larger CaO would have a decreasing

Table 3 Change in the temperature T_3 due to substitution of SiO_2 by MgO

	SiO_2 (mol%)	CaO (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	MgO (mol%)	T_3 ($^{\circ}\text{C}$)
Glass 15	61.8	24.4	8.6	5.2	1297
Glass 27	62.6	24.2	8.8	4.44	1286
Δ	-0.8	0.2	-0.1	0.8	11
Glass 22	64.6	23.6	9.8	2.1	1326
Glass 17	63.6	23.7	9.6	3.1	1310
Δ	1.0	-0.2	0.2	-1.0	16
Glass 14	63.0	24.7	9.2	3.1	1292
Glass 2	62.6	24.8	9.3	3.4	1301
Δ	0.4	-0.1	-0.04	-0.3	-9
Glass 4	61.6	24.5	9.2	4.7	1286
Glass 14	63.0	24.7	9.2	3.1	1292
Δ	-1.4	-0.2	0	1.58	-6
Glass 20	61.7	26.6	8.3	3.5	1269
Glass 21	60.2	26.7	8.3	4.8	1294
Δ	1.5	-0.1	0.0	-1.3	-25
Glass 17 [16]	66.4	23.9	9.8	0.00	1346
Glass 21	62.5	23.8	9.7	4.0	1294
Δ	3.86	0.1	0.1	4.0	52
Glass 17 [16]	66.4	23.9	9.8	0.0	1346
Glass 17	63.6	23.7	9.6	3.1	1310
Δ	2.8	0.2	0.2	-3.1	36
Glass 15 [16]	64.9	26.0	9.2	0.0	1325
Glass 23	60.9	25.9	9.2	4.0	1279
Δ	3.9	0.1	0.0	-4.0	46
Glass 2 [16]	65.0	26.7	8.1	0.3	1341
Glass 6	60.2	26.7	8.3	4.8	1253
Δ	4.8	0.0	-0.2	-4.5	88
Glass 14 [16]	65.8	25.0	9.3	0	1329
Glass 2	62.6	24.8	9.3	3.4	1301
Δ	3.2	0.2	0.0	-3.4	28
Glass 2 [16]	65.0	26.7	8.1	0.3	1341
Glass 13	61.7	26.6	8.3	3.5	1275
Δ	3.3	0.1	-0.2	-3.2	66
Glass 14 [16]	65.8	25.0	9.3	0	1329
Glass 5	60.2	24.9	9.6	5.4	1269
Δ	5.6	0.1	-0.31	-5.4	60
Glass 8 [16]	64.9	25.9	9.2	0.0	1310
Glass 28	61.4	25.8	8.7	4.1	1271
Δ	3.5	0.2	0.5	-4.1	39

stimulus on the viscosity. Instead, as mentioned before, the T_3 values increase, the more CaO is exchanged even though the number of bridging

oxygen is identical for each set. This is due to the more covalent character of the Mg-O bonds in comparison with the more ionic Ca-O bonds.

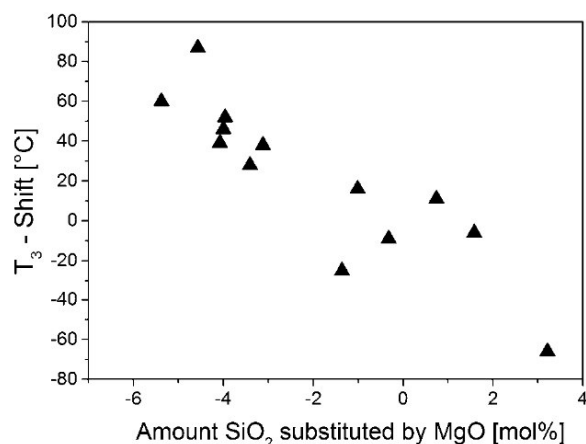


Figure 4 Shift of T_3 as function of the of substitution of SiO_2 by MgO .

The substitution of one network former atom against the other (Al_2O_3 vs SiO_2) does not have any impact on T_3 : the glass sets 13 & 25 and 23 & 28, with similar CaO and MgO concentrations (as network modifiers) show both temperature shifts of only 3 and 9 K, which can be considered as identical within the error margin of the analysis. The substitution of 1 mol% SiO_2 against 1 mol% Al_2O_3 slightly increases the number of bridging oxygen within the network, because 2 aluminium tetrahedra are incorporated if only one silicon tetrahedron is taken out, but this obviously does not noticeably affect T_3 .

Liquidus temperature T_{Liq}

The liquidus temperatures determined via a tubular gradient furnace are listed in Table 2. With 20 tests of the same glass composition, the error distribution of the gradient furnace was determined to be 7 K. Liquidus temperatures of 1165, 1164 and 1169 °C were measured for the similar compositions 9, 19 and 26, respectively. In analogy, the glasses 3 and 28, also very comparable in composition, had values of 1138 and 1142 °C.

Within the investigated composition region, the temperatures vary between 1138 °C for glass 3 and a maximum value of 1192 °C for composition 7. All determined values were lower than expected in comparison with the liquidus temperatures given by the figures of Ref. [13], where only a temperature lower than 1300 °C was reported. Even though a liquidus temperature of 1130 °C for a composition next to the investigated composition range was

reported by Koch et al. [15], higher values were expected because of the fact that not the eutectic but only a neighbouring range was examined.

The glasses with magnesium oxide concentration have a lower T_{Liq} range than the glasses from Ref. [16], which had liquidus temperatures varying between 1157 and 1214 °C.

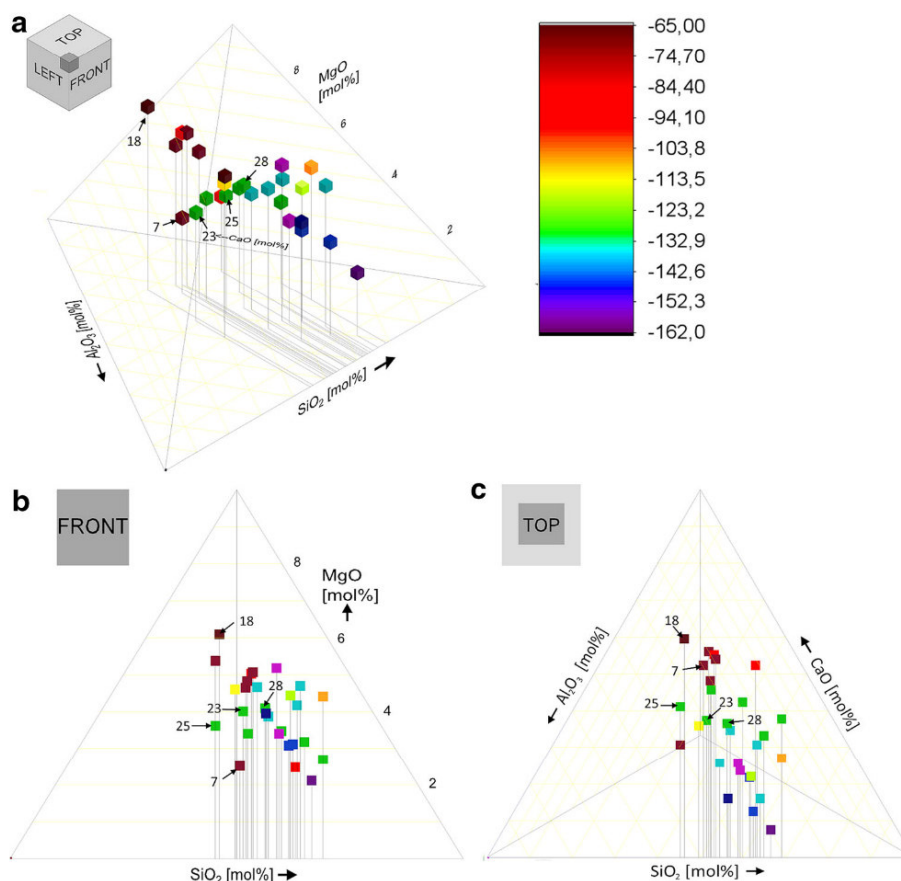
ΔT : the difference between T_3 and T_{Liq}

Obviously, the composition changes of 6 mol% SiO_2 , 4.3 mol% CaO , 2.0 mol% Al_2O_3 , and 4.0 mol% MgO had a greater impact on the forming temperature at the viscosity of 10^3 dPa s than on the crystallisation of the glasses. In comparison with T_3 , the T_{Liq} —data changed only by 53 K, whereas the temperature at a viscosity of 10^3 dPa s showed a difference of 90 K between the lowest and the highest measured values. Close to the eutectic range, liquidus temperatures usually drop significantly even with small composition changes. Hence, it was expected that T_{Liq} would show a more pronounced variation, whereas the viscosity and T_3 should not be influenced as strongly with those small variations in the compositions. From this observation, it can be concluded that the viscosity of the glasses is the decisive factor for ΔT .

In Fig. 5, the difference ΔT between the processing (T_3) and the liquidus temperature (T_{Liq}) as a function of composition is displayed. It is visible that the difference between the two temperatures T_3 and T_{Liq} varies between 65 and 160 K. Thus, all glasses would meet the requirement of $\Delta T = 50$ K and be suitable for the glass fibre-forming processes. To avoid the risk of interruptions due to crystallisations while forming the glass melt, a temperature difference of ≥ 70 K is more advantageous, which then excludes glass 18 (dark red) with a ΔT of 65 K.

But high values of ΔT , which guarantee process stability, are not the only parameter to consider. More energy is needed to produce the final product if the processing temperature of the glass melt is increased. Hence, a ΔT value, which is too high, is not favourable either. Nevertheless, all compositions with a ΔT higher than 70 K could probably be adjusted easily. With minor additions of alkali oxides such as lithium oxide, sodium oxide or potassium oxide, T_3 could be lowered without changing T_{Liq} considerably [22]. However, glass compositions with a ΔT higher than 130 K should be excluded, because then T_3 is too high and the energy costs increase. Minor additions

Figure 5 ΔT between T_3 and T_{Liq} as a function of the composition (mol%) in a 3D phase diagram, with view from side (a), front (b) and top (c).



of alkali oxides may not decrease T_3 sufficiently to get a suitable ΔT . For the glasses of this study, T_3 was the decisive factor for ΔT and is increased above 1300 °C, even though T_{Liq} is lower than 1160 °C. Hence, all glass composition with low calcium oxide composition would be a bad choice, because of their high working temperatures at a viscosity of 10^3 dPa s which leads to the favourable high ΔT but increase the energy costs ineffectively because the production requirements are already met with $\Delta T = 50$ K, which means they do not need to be significantly higher.

The more calcium oxide the compositions contain, the smaller is ΔT . This effect is achieved, because T_3 decreases to temperatures of around 1240 °C, whereas the liquidus temperature is increased to at least 1160 °C (glass 7) and up to 1192 °C (glass 18).

Small composition changes generally cannot be ruled out in the commercial glass production. This is why a composition range with the smallest risk to failure needs to be chosen. The best processing range for the glass melts should be within the green zone in Fig. 5 Top view, because firstly the liquidus

temperatures do not change significantly (around 15 K) and are secondly also the lowest of the whole studied composition range. The working temperature is between 1270 and 1280 °C, leading to a ΔT of 110–120 K.

As mentioned above, the working temperature can be decreased with small additions of alkali oxides. Addition of 1 wt% Li_2O already decreased the working temperature of a glass with a similar composition by around 50 K [22].

In summary, even though the glasses 7 and 16 might have lower ΔT temperatures but the working temperature of the glasses 23, 25 and 28 can be adjusted to the same region as glasses 7 and 16. Hence, the energy needed to draw those fibres would be similar, but the difference to the crystallisation temperature would be higher because of the lower liquidus temperatures of the glasses 23, 25 and 28 and therefore more advantageous for a smooth production process.

Since the magnesium concentration within the glass compositions does not have any noticeable

impact on ΔT (see front view in Fig. 5), it can be concluded, that for the choosing of the composition, the decisive factor is the calcium concentration, followed by the silica-concentration (top view in Fig. 5). The MgO concentration might therefore be the component to be changed easily—maybe in exchange for the alkali oxides. It is concluded that the composition of the glasses 23, 25 or 28 would be the most suitable choice as reinforcement glass fibre composition: they have sufficiently high ΔT and T_3 is comparatively small or can be adjusted.

Obviously, the production of commercial reinforcement glass fibres does not use laboratory raw materials but rather technical raw materials which contain tramp oxides, such as Fe_2O_3 , TiO_2 or alkali oxides. It can be expected, that they also affect T_3 and T_{Liq} but it is not possible to predict reliable values for the influence of these tramps. Of course, the inclusion of network modifiers such as Fe_2O_3 or alkalis (which are also often tramps in technical raw materials) would definitely decrease T_3 for same the reasons explained earlier.

But the extent of the decrease cannot be predicted without exactly knowing in which raw material the tramps are included. If for instance the raw material clay is used for the glass melting which includes at least trace quantities of alkalis, the reduction of T_3 would be much higher, since the alkali oxides are then basically substituted for the network formers SiO_2 and Al_2O_3 . But if the alkalis are coming into the melt through the raw material lime (which is a technical raw material for CaO) the effect is probably not as pronounced.

It is assumed that the crystallisation is inhibited the more components a glass melt contains, but it is not clear, whether the liquidus temperature is affected, or just the crystallisation rate. For all these reasons, it is not possible to estimate the variation of ΔT when technical raw materials are used instead of pure raw materials.

Conclusion

The design of new technologically important glasses requires a thorough knowledge on the effect of composition on key properties of the product. Altogether, 28 glasses with compositions between 23.9 and 28.6 mol% CaO, 2.7 and 5.0 mol% MgO, 7.6 and 9.6 mol% Al_2O_3 , and 59 and 63.4 mol% SiO_2 were

melted from pure raw materials. The composition of each glass sample was determined via X-ray fluorescence to ensure a correct comparison of the compositions and their influence on the thermal property values. The glass transition temperature, T_g , the forming temperature at a viscosity of 10^3 dPa s T_3 and the liquidus temperature T_{Liq} of the glasses were measured. T_g ranged from 754 to 783 ± 3 °C; T_3 varied between 1237 and 1327 ± 6 °C and T_{Liq} between 1138 and 1192 °C ± 7 K. It was found that the small composition changes had a larger effect on the viscosity than on the crystallisation temperature.

The network modifier calcium oxide had the major effect on viscosity changes, overlapping the influence of magnesium oxide. Substitution of SiO_2 by Al_2O_3 did not result in significant changes in viscosity. All glass compositions met the safety requirements of a minimum $\Delta T = 50$ K and are therefore suitable as reinforcement fibres although to ensure energy saving processes neither T_{Liq} nor ΔT should not be too high.

Acknowledgements

This study was funded by 3B-The Fibreglass Company, S and T Center, Rue de Charneux, 59, 4651 Battice, and the Walloon Region, Belgium. We thank Yves Houet, Vincent Kempener and Dimitri Laurent for the measurement of T_{Liq} and XRF.

References

- [1] Loewenstein KL (1993) The manufacturing technology of continuous glass fibres, 3rd edn. Elsevier, Amsterdam
- [2] Wallenberger FT (2010) Design of energy friendly glass fibers. In: Wallenberger FT, Bingham PA (eds) Fiberglass and glass technology: energy friendly compositions and applications. Springer, New York
- [3] ASTM D578 (2013) Standard specification for glass fibre strands. ASTM International, West Conshohocken. doi:10.1520/D578. www.astm.org
- [4] Cable M, Smedley JW (1987) Liquidus temperatures and melting characteristics of some earlier container glasses. Glass Technol 28(2):94–98
- [5] Veit U, Houet Y, Laurent D, Rüssel C (2015) Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis. Thermochim Acta 618:1–5

- [6] Wallenberger FT, Smrcek A (2010) The liquidus temperature; its critical role in glass manufacturing. *Int J Appl Glass Sci* 1(2):151–163. doi:[10.1111/j.2041-1294.2010.00015.x](https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00015.x)
- [7] Beerkens RGC, Conradt R (2008) Round robin test on liquidus temperature of soda–lime–magnesia–silica float glass samples. *Eur J Glass Sci Technol A* 49(5):205–212
- [8] Fluegel A (2007) Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Eur J Glass Sci Technol A* 48(1):13–30
- [9] Paul A (1990) Chemistry of glasses. Chapman and Hall, London/New York
- [10] Wallenberger FT, Hicks RJ, Bierhals AT (2004) Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic SiO_2 – Al_2O_3 – CaO and related compositions, structures and properties. *J Non-Cryst Solids* 349:377–387. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215)
- [11] Abel BM, Mauro JC, Smedskjaer MM et al (2013) Liquidus surface of MgO – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 glass-forming systems. *J Non-Cryst Solids* 363:39–45. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.020](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.020)
- [12] Kauzmann W (1948) The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem Rev* 43(2):219–256
- [13] Alibert M (1995) Slag atlas, 2nd edn. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf
- [14] Walter G, Vogel J, Hoppe U, Hartmann P (2003) Structural study of magnesium polyphosphate glasses. *J Non-Cryst Solids* 320(1–3):210–222
- [15] Koch K, Trömel G, Heinz G (1975) Das Zustandsdiagramm Al_2O_3 – CaO – MgO – SiO_2 in polythermischer Darstellung. *Tonind.-Ztg Keram Rundsch* 99(3):57–62
- [16] Veit U, Rüssel C (2016) Viscosity and liquidus temperature of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO – Al_2O_3 – SiO_2 system. *Int J Appl Glass Sci* 7(3):295–309. doi:[10.1111/ijag.12191](https://doi.org/10.1111/ijag.12191)
- [17] Vogel W (1994) Glass chemistry, 2nd edn. Springer, Berlin
- [18] ASTM Standard (1990) Standard practices for measurement of liquidus temperature of glass by gradient furnace 285 method, Annual Book of ASTM Standards, C 829–81. American Society for Testing and Materials, Gaithersburg
- [19] Scholze H (1988) Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften. Springer, Berlin
- [20] Lin C-C, Liu L-G (2006) Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses. *Phys Chem Miner* 33:332–346. doi:[10.1007/s00269-006-0084-z](https://doi.org/10.1007/s00269-006-0084-z)
- [21] Poe B, McMillan PF, Angell CA, Sato RK (1992) Al and Si coordination in SiO_2 – Al_2O_3 glasses and liquids: a study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations. *Chem Geol* 96:333–349
- [22] Wang J, Cheng J-S, Deng Z-I (2013) Effect of alkali metal oxides on viscosity and crystallization of the MgO – Al_2O_3 – SiO_2 glasses. *Phys B* 415:34–37

3.6

U. Veit, Y. Houet, D. Laurent, C. Rüssel

“Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis”

Thermochimica Acta, 618 (2015) 1-15

DOI <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.033>

Publikation: Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis				
Beteiligt an				
	Ulrike Veit	Yves Houet	Dimitri Laurent	Christian Rüssel
Konzeption des Forschungsansatzes	x	x	x	x
Planung der Untersuchgen	x	x		x
Datenerhebung Datenanalyse und -interpretation	x	x		
Schreiben des Manuskripts	x	x		x
Vorschlag Anrechnung Publikationsäquivalente	1,0			



Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis



Ulrike Veit^{a,*}, Yves Houet^b, Dimitri Laurent^b, Christian Rüssel^a

^a Otto-Schott-Institut, Jena University, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena, Germany

^b 3B-The Fibreglass Company, S and T Center, Rue de Charneux 59, 4651 Battice, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2015

Received in revised form 25 August 2015

Accepted 26 August 2015

Keywords:

CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system

Glass composition

Liquidus temperature

Gradient furnace

Differential thermal analysis

Melting peak

ABSTRACT

The liquidus temperatures (T_L) of good glass forming systems within the CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ system (CMAS) were evaluated. The determination of T_L via differential thermal analysis (DTA) was studied in terms of reproducibility and was compared with results from the gradient furnace method. Seventeen different glass compositions within the CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ system were melted from technical raw materials. Since those glasses are reluctant to crystallize, a prior heat treatment was necessary to induce crystallization. The onset and the endpoint of the melting peaks of pre-crystallized materials were measured with a heating rate of 2 K/min and compared with the liquidus temperatures obtained by the gradient furnace method (following the ASTM standard procedure C 829-81 [1]). The endpoint temperatures of the melting peaks were closest to the results determined via the ASTM procedure. Most endpoint results via DTA differ by not more than 10 K compared to the liquidus temperatures. Because of the simultaneous crystallization pretreatment of many different compositions, the small amount of glass needed, and the speed of the DTA, this technique may be a valuable option to estimate the liquidus temperature of complex multicomponent glasses.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The liquidus temperature, T_L , is a very important parameter in the glass production industry since in an industrial glass melt for commercial products, crystallization should not occur within the temperature range used for forming the glass, especially glass fibres [2,3]. The liquidus temperature is defined as the highest temperature at which crystals are thermodynamically stable in contact with the melt; both the liquid and the solid state are in equilibrium at this temperature and all crystals dissolve above it [3–5]. In multicomponent glass forming systems, below T_L , crystals form within a few hours and remain in equilibrium with the liquid [6]. The accurate knowledge of T_L is hence crucial to the effectiveness of the production process of glasses, because it affects the workability of the glass melt in case of temperature fluctuations below T_L which might induce devitrification. Thus also the production costs are affected since T_L generally provides a clear indication of the minimum possible melting and forming temperature [7]. Especially in

multicomponent systems, small compositional changes can cause dramatic changes in the liquidus temperature [6,8,9].

The ternary systems MgO–Al₂O₃–SiO₂ and CaO–Al₂O₃–SiO₂ with minor additions of different network modifiers have been extensively studied for possible use in dentistry [10], hard disc substrates [11,12], laser applications [13] and fibreglass [14,15], for example.

The quaternary glass forming system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) is particularly interesting, because of its inexpensive raw materials, its high corrosion resistance and good mechanical properties and received quite some attention [1,16–22]. It is now commonly used for boron free fibre glass production to meet industry requirements [14,19,23,24]. However, thermodynamic data are often not available and while some thermodynamic models can accurately reproduce binary phase diagrams, their ability to predict multicomponent properties based on information from the existing binary systems is much more limited, especially in the presence of MgO [17]. Furthermore, it is difficult to extrapolate empirical models out of range of previous experiments; the accuracy of some model calculations of multicomponent systems can be quite low even just outside the assessed composition area [17]. Therefore, for good glass forming systems, T_L as a function

* Corresponding author.

E-mail address: ulrike.veit@uni-jena.de (U. Veit).

Table 1

Normalized XRF – compositions of the studied glasses (wt%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO
1	60.65	14.85	12.82	10.45	1.23
2	59.95	14.86	12.83	11.21	1.14
3	59.07	15.72	12.52	11.61	1.08
4	60.27	14.52	12.52	11.61	1.08
5	59.01	14.50	13.70	11.60	1.18
6	61.68	14.49	12.50	10.10	1.24
7	59.63	15.21	13.14	10.81	1.21
8	58.82	14.46	15.15	10.07	1.50
9	59.06	16.02	12.51	11.31	1.11
10	59.34	15.61	12.82	11.06	1.16
11	59.90	15.60	12.82	10.45	1.23
12	59.23	14.83	14.15	10.44	1.35
13	59.27	15.59	13.41	10.45	1.28
14	60.18	15.99	12.50	10.10	1.24
15	59.32	14.86	13.42	11.21	1.20
16	59.35	15.46	12.83	11.21	1.14
17	58.91	15.98	13.68	10.08	1.35

of composition is usually determined experimentally, despite the fact that this is costly and time consuming [5,17].

The traditional procedure to obtain T_L involves promotion of crystallization in glass samples at different temperatures and evaluation using a microscope either simultaneously or subsequently [5,25,26]. This so called ‘uniform temperature method’ can be accelerated using a gradient temperature furnace following the ASTM-Standard C829 [1]. The reliability of those methods is highly dependent on the experience and the eye of the operator and his or her interpretation. Another difficulty is the fact, that in most cases slowly crystallizing glasses are desired for the commercial glass products such as fibres [14]. Hence, the determination of the liquidus temperature can be effortful, inexact and time consuming. The statistical error distribution of the used gradient furnace with 20 tests of the same glass was ± 7 K. Beerken and Conradt [4] reported that the investigation of one glass sample in 6 different laboratories gave variations of 50–60 K.

Therefore another method using differential thermal analysis (DTA) has also been tested for glasses with stoichiometric compositions and one multicomponent system by Ferreira et al. [5]. It has been reported in several papers [5,27–29] that the endpoint of the melting reaction for binary systems should be used as equivalent for T_L . Also it is very important to use a very small heating rate to prevent the overrunning of effects such as melting [5].

This paper presents a study on the liquidus temperatures of the quaternary CMAS system. The characteristic temperatures of the melting peaks determined on heating by DTA of glasses pretreated for crystallization were compared with the results of the liquidus temperatures measured by a gradient furnace.

2. Experimental procedure

For this work 17 glass compositions in the quaternary system CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ were used. The samples were in the following wt% composition range: 58.82–61.68 SiO₂, 14.46–16.02 Al₂O₃, 12.5–15.15 CaO, 10.07–11.61 MgO, and 1.08–1.50 ZnO (Table 1). ZnO was included in the compositions in order to study the effect on the crystallization temperature [30]. Seventeen different glass compositions within these limits were melted using technical raw materials with less than 1 wt% of impurities.

The glasses were prepared from 25 g batches from the following ground raw materials in industrial quality: burnt lime, kaolin, fine quartz, dolomite, magnesium oxide and calcined alumina. They were mixed and melted in a platinum crucible at 1500 °C for 3 h. After fining, the melts were cast into graphite moulds.

For the determination of T_L , crushed glass with a grain size smaller than 850 μ m was put into a platinum boat. The platinum

boat was placed into an Orton tubular furnace with 8 thermo couples for temperature observation and preconditioned at 1500 °C for 1 h. Afterwards the melt was exposed to a certain preset temperature profile for crystallization in the gradient furnace for 24 h. It was subsequently studied using an optical microscope. The position in the boat where the first crystals appear, going from high to low temperatures, was determined. This position is attributed to a certain temperature in the gradient temperature furnace which corresponds to T_L .

Differential thermal analysis or DTA is a dynamic measuring system, which is obviously not very suitable for slowly crystallizing glasses as fibre glasses. Hence a pre-crystallization step is necessary. Then the pre-crystallized material is heated up to melt in the DTA. After a series of tests, the following measuring procedure was chosen.

Glass powder with a grain size of 40–100 μ m was prepared in order to maximize the surface area in order to make use of surface crystallization. To guarantee a large number of crystals in the sample, a nucleation step had also been added to the pre-crystallization process. To nucleate the glasses, the powders were kept at temperatures which were 30 K above their glass transition temperatures (around 770 °C) for 8 h and subsequently heat treated at a temperature close below the estimated liquidus temperature for 24 h. This was done to ensure a growth of the primary crystal phase in the glass [31,32]. This two-step heat-treatment was performed on a platinum–gold alloy mould in a superkanthal furnace. In this case, all glasses were crystallized at 1100 °C for better comparability.

The partially crystalline specimen was again manually crushed and powdered with a mortar to a grain size of 25–40 μ m. This small grain size was chosen in order to minimize effects due to the temperature gradient of larger grains. In a test run with monolithic glass ceramic pieces, the endpoint of the DTA melting peak shifted more than 50 K to higher temperatures compared to that from a powder sample.

The DTA analyses were carried out with a Shimadzu DTA 50 and a Netzsch STA 429. The heating rate was chosen to be as low as 2 K/min within the interesting temperature range from 1000 to 1300 °C to prevent the overrunning of effects. In preliminary tests, a higher heating rate of 10 K/min showed a temperature shift of at least 10 K to higher endpoint temperatures. Then the DTA curves were evaluated with the ‘tangent method’ provided by the analysis software of the Shimadzu DTA used. Hereby the intersection of the tangent to the curve, traced to the baseline and on the side of the peak is used.

The glasses were studied by a polarizing microscope Leitz Labor-Lux 12 POL and by X-ray fluorescence (XRF) using a PANalytical MagixPro (4 kW Rh Tube).

For validation of the methods two commercial glasses HiPer-tex™ and Advantex® (the latter is a trademark of Owens Corning used under license) were chosen as calibration standards.

3. Results and discussion

Our chosen calibration glasses HiPer-tex™ and Advantex® showed – in agreement with [5,27–29] – that the endpoint is the best measure for the determination of the liquidus temperature. The liquidus temperature assessed with the tube furnace is similar to the melting peak endpoints of both Advantex® and HiPer-tex™.

As shown in Fig. 1, the different test runs of the DTA curves of HiPer-tex™ are quite similar. The powdered glass samples were nucleated at either 800 °C or 900 °C and crystallized at 1000 °C, 1150 °C, or 1200 °C to test the effect of the crystallization temperature. Two measurements of each set were done to test the effect of heating rate (the black curve was recorded using 5 K/min) and the

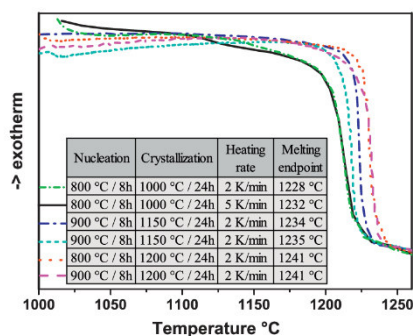


Fig. 1. Measured DTA curves of HiPer-tex™ pre-crystallized at different temperatures with different heating rates.

repeatability. The lowest value of the test runs was 1228 °C and the highest 1241 °C.

It should be noted that the temperature at which the sample was crystallized – before the DTA measurement was carried out – had a certain effect on the shape of the curve. It seems that the crystallization temperature affects the melting process of the glass–ceramic. The higher the crystallization temperature, the higher is the temperature attributed to the endpoint of the reaction.

The curves (green and black), both crystallized at 1000 °C are overlying each other. This is also the case for the samples crystallized at 1200 °C (red and magenta). These two samples show the steepest melting curve, indicating a faster melting reaction than the samples crystallized at lower temperatures. The melting peak is broadened when the samples were heat treated at only 1000 °C and the onset is not so sharp either.

Furthermore, the onset of the DTA curves seems to be sharper if a higher nucleation temperature of 900 °C was chosen (compare magenta and red curve).

The endpoint temperature of 1228 °C should not be taken into account because the crystallization temperature of 1000 °C was far below the expected T_L . There will be further explanations later in this chapter. But crystallization temperatures up to 100 K below T_L give comparable results.

The two runs of a glass crystallized at 1150 °C and split up to different samples showed only a minimum shift of the endpoint temperature of 1 K from 1234 to 1235 °C. The error for the determination with the tangent method was found to be ± 3 K. This means this shift is within the error of the analysis programme.

In a sample which was pre-crystallized at 1000 °C and divided afterwards for different measurements, two runs supplying different heating rates of 5 and 2 K/min were performed. As expected, the DTA curve with the higher heating rate shows the higher endpoint of 1232 °C. During non-isothermal melting, the temperature at which the last crystals dissolve should be T_L . In the case of higher heating rates, an overestimation may occur due to the limited thermal conductivity and hence the time necessary to heat the sample in order to reach the same temperature as the furnace might be longer [5,33]. However, this deviation (4 K) due to different heating rates (2 K/min and 5 K/min) is within the error of the analysis programme. Linear extrapolation was suggested by Ferreira et al. [5] due to the work of many authors extrapolating their DSC curves. Nevertheless, Ferreira et al. [5] points out that this must be checked in future work. If a low heating rate like 2 K/min is chosen, the difference between measured and extrapolated values would be smaller than with high heating rates. It can be expected that with a linear extrapolation to 0 K/min in this study the T_L would shift no more than 3 K to lower temperatures. Since the estimated error of the tangent method is around ± 3 K, an extrapolation to a heating rate of

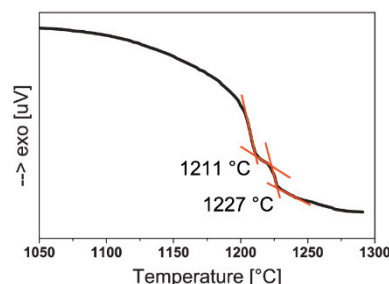


Fig. 2. DTA curve of a tested glass: shoulder (1211 °C) and endpoint (1227 °C).

0 K/min is not necessary. If the extrapolation is not done, a notable amount of time can be saved because the tests with higher heating rates can be eliminated.

The liquidus temperature for HiPer-tex™ via gradient furnace is set at 1243 °C. The relevant values determined by DTA are in the range from 1234 to 1241 °C. For Advantex® with a T_L of 1176 °C, the measured DTA values were 1175, 1176, and 1181 °C. Therefore it is concluded that the endpoint of the DTA melting peaks is comparable to the liquidus temperature determined by the gradient furnace.

Within the studied composition range most of the glass–ceramic samples showed a shoulder in the melting curve. This is most probably due to an eutectic in this temperature range (see Fig. 2). Another possibility would be the occurrence of more than one crystalline phase formed during the pre-crystallization phase. A shoulder in the high temperature side of one DTA melting peak is typical if a crystalline phase is coexisting with a liquid which just melts, showing the first melting peak within the DTA curve. The crystalline phase would then progressively vanish as the temperature increases up to the liquidus, giving the second melting peak.

XRD examinations of glass 8 for example confirmed three different crystal phases even though only one clear shoulder appeared in the melting peak, indicating two different crystal phases.

So even if only two melting reactions are visible, the number of different present crystalline phases cannot be assessed. If the melting of two phases occurs simultaneously, a clear separation via DTA is difficult as expected.

The onsets of the melting reaction are not sharp, as was expected. According to Höhne et al. [33], the onset corresponds to the beginning of the melting and the following broad endothermic effect to the dissolution of the remaining crystals. Therefore the endpoint temperature would resemble T_L . This is in agreement with the results of HiPer-tex™, Advantex®, and all glasses tested in this work.

It has been shown by Gabriddel et al. [34] that the endpoint of the melting peaks were in good agreement with the expected liquidus temperatures whereas the onset temperatures which they expected to be solidus temperature, deviated considerably. It has been noted that the onset temperatures of all tested glasses were between 1200 and 1215 °C and most of them were around 1205 °C. This deviation is due to the broad peak.

In Table 2, the shoulder and endpoint temperatures of the melting peaks of the 17 glasses are listed next to the liquidus temperatures. The bold values were taken as the equivalent for the liquidus temperature, because at this temperature the melting reaction is completed, i.e. the last crystal dissolved. Eleven glasses show a consecutive peak (comparable to Fig. 2) in the melting reaction, whereas glass 9 with the highest endpoint temperature even has two consecutive peaks. It was noted that the liquidus temperatures of those 17 glasses vary between 1202 and 1252 °C for

Table 2
Comparison of liquidus temperature versus endpoint temperatures of melting reaction by DTA.

Sample	DTA shoulders (underlined)/endpoints (bold) [°C]			T_L [°C]	ΔT [K]
	1	2	3	Gradient furnace	Endpoint – T_L
1	1227			1225	2
2	1228			1230	–2
3	<u>1211</u>	1226		1230	–4
4	1228			1252	–24
5	<u>1214</u>	1228		1235	–7
6	<u>1206</u>	1224		1235	–11
7	<u>1219</u>	1230		1230	0
8	<u>1215</u>	1224		1208	16
9	<u>1216</u>	<u>1219</u>	1236	1230	6
10	<u>1219</u>	1230		1230	0
11	<u>1220</u>	1230		1221	9
12	1227			1225	2
13	<u>1220</u>	1225		1224	1
14	1228			1230	–2
15	<u>1217</u>	1226		1240	–14
16	<u>1220</u>	1230		1238	–8
17	1218			1202	16

Table 3
Endpoint temperatures by DTA of glass 8 crystallized at different temperatures.

Crystallized at	DTA shoulders (underlined) and endpoints (bold) [°C]	
1000 °C/24 h	<u>1209</u>	1221
1100 °C/24 h	<u>1215</u>	1224
1150 °C/24 h	<u>1220</u>	1225
1200 °C/24 h	1226	
1220 °C/24 h	1227	

the gradient furnace method and 1218 and 1237 °C with the DTA method in dependency of the composition.

It is clear that the values of T_L and endpoint temperatures are similar to each other. In 5 cases more than 10 K difference to the gradient furnace values were detected. The highest temperature shift of 24 K was observed for glass sample 4.

To further check the reliability of the method, glass 8 was chosen for additional tests. For this purpose, glass samples were heat treated at different temperatures up to 1250 ± 5 °C. Even though the T_L measured by gradient furnace was only at 1208 °C the sample was fully crystallized after 24 h at 1220 °C \pm 5 K. But a sample of glass 8 heat treated at 1250 °C did not show any visible crystallization afterwards. Obviously between 1220 °C and 1250 °C, crystallization must have occurred, indicating that the T_L -result of 1208 °C for glass 8 determined via gradient furnace is wrong. Because T_L is the highest temperature where crystals can form and exist, no vitrification should occur above it.

It can be seen in Table 3 that there are two melting reactions when the samples were crystallized at “lower” temperatures, indicating more phases than the (desired) primary crystal phase were present. At higher temperatures close to the liquidus temperature, only one peak was noted. But even though there was more than one crystal phase present, the endpoint temperature varies only between 1221 and 1227 °C. Considering the error of the method, these are consistent results. Since it cannot be known, whether the primary phase might be formed if other phases are created (faster) at lower temperature, crystallization temperatures not too far below T_L should be chosen. This might have been the case with HiPer-tex™, which has shown lower endpoint temperature when heat-treated at only 1000 °C, more than 200 K below T_L (see Fig. 1).

The confidence interval of the DTA analysis programme is estimated to be around ± 3 K mainly due to the tangent method. There could be other errors as well, but those are probably overlapped by the error of the tangent method. The statistical error distribution of our gradient furnace with 20 tests of the same glass was ± 7 K. If

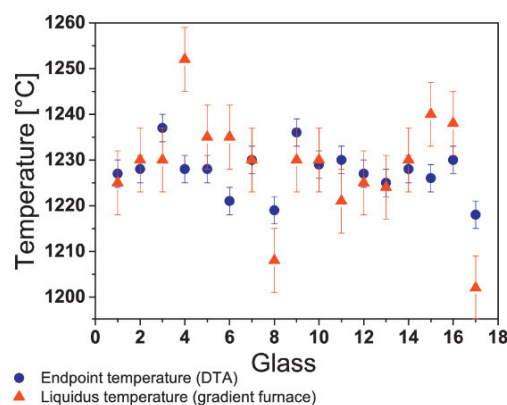


Fig. 3. Melting endpoint (▲) versus liquidus temperature (●) of the tested glasses.

both these errors are taken into account, the values can be considered as in fairly good agreement. In most cases except for glasses 4, 8, 15, and 17, the confidence intervals (± 3 K for DTA and ± 7 K for gradient furnace, see above) are overlapping each other (see Fig. 3). These results are in better agreement than the comparison of uniform temperature method and gradient furnace made by Theerapavisetpong [25]. So, it can be concluded that with those glasses the DTA endpoint temperatures and the liquidus temperatures are, in most cases, the same within the limits of error. Furthermore, first evidence of a good reproducibility and repeatability via DTA has been shown.

4. Conclusion

The possibility of using differential thermal analyses for determining liquidus temperatures of multicomponent glass systems has been investigated within the magnesium calcium aluminosilicate system. Seventeen slowly crystallizing glass compositions have been melted and pre-crystallized in two-step heating programme and remelted in the DTA system. The liquidus temperature has been determined with a tube gradient furnace and was compared to the endpoints of the melting peaks of the DTA curves. The values are comparable to each other and differ mostly by less than 10 K. More than one melting reaction is visible in the DTA profiles, but this is no indication of the number of the present crystal phases. This is also not affecting the endpoint temperature of the

melting reaction. So even if the chosen temperature of the preceding crystallization is not close to the expected T_L , the endpoint of the melting reaction and hence the highest endpoint temperature attributed to the melting of the primary phase is still assessed, at least within this compositional range. The use of only one very low rate (2 K/min) saves time and in this case the deviation due to the finite heating rate effect (compared to the non-isothermal determination) is smaller than the experimental error. However, the effect of the heating rate should always be determined for each composition range. The results could by chance be in close agreement with those obtained by the gradient furnace method. So this method of using only one small heating rate cannot be generalized. Still, the DTA method is more reliable, because human errors are minimized.

The DTA method should therefore be used for determining liquidus temperatures as alternative to gradient temperature furnace and the uniform temperature method. Because of the small sample size and the computer aided evaluation, this is a very promising procedure.

References

- [1] ASTM Standard Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by Gradient Furnace Method, Annual Book of ASTM Standards, C 829-81, American Society for Testing and Materials, Gaithersburg, MD, 1990.
- [2] M. Reben, H. Li, Thermal stability and crystallization kinetics of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2 (2011) 96–107.
- [3] L. Sasek, M. Houser, Applications of mathematico-statistical methods in silicate research, 3. Determination of the relations of computing the temperature dependence of surface tension and chemical composition in the field of sheet and container glass, *Silicaty* 17 (1973) 207–217.
- [4] R.G.C. Beerkens, R. Conradt, Round robin test on liquidus temperature of soda-lime-magnesia-silica float glass samples, *Eur. J. Glass Sci. Technol. A* 49 (2008) 205–212.
- [5] E.B. Ferreira, M.L. Lima, E.D. Zanotto, DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3757–3763.
- [6] F.T. Wallenberger, A. Smrcek, The liquidus temperature; its critical role in glass manufacturing, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1 (2010) 151–163.
- [7] M. Cable, J.W. Smedley, Liquidus temperatures and melting characteristics of some earlier container glasses, *Glass Technol.* 28 (1987) 94–98.
- [8] F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, A.T. Bierhals, Design of energy and environmentally friendly fiberglass compositions derived from the quaternary $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ phase diagram—part II: fluorine-free E-glass compositions containing low levels of B_2O_3 and Li_2O , *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 77C (2004) 170–183.
- [9] F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, A.T. Bierhals, Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ and related compositions, structures and properties, *J. Non-Cryst. Solid* 349 (2004) 377–387.
- [10] M. Dittmer, C. Rüssel, Colorless and high strength $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3\text{/SiO}_2$ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent, *J. Biomed. Mater. Res. B* 100 (2012) 463–470.
- [11] M. Dittmer, C.F. Yamamoto, C. Bocker, C. Rüssel, Crystallization and mechanical properties of $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3\text{/SiO}_2\text{/ZrO}_2$ glass-ceramics with and without the addition of yttria, *Solid State Sci.* 13 (2011) 2146–2153.
- [12] M. Dittmer, M. Müller, C. Rüssel, Self-organized nanocrystallinity in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses with ZrO_2 as nucleating agent, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1083–1088.
- [13] M. Tiegel, A. Herrmann, C. Rüssel, et al., Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems, *J. Mater. Chem. C* (2013) 5031–5039.
- [14] F.T. Wallenberger, Design of energy friendly glass fibers, in: F.T. Wallenberger, P.A. Bingham (Eds.), *Fiberglass and Glass Technology: Energy Friendly Compositions and Applications*, Springer Science/Business Media, New York, NY, 2010.
- [15] H. Scholze, *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer Berlin, Heidelberg/New York, 1988.
- [16] N. Keyvani, V.K. Marghussian, H.R. Rezaie, et al., Effect of Al_2O_3 content on crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ glass-ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 203–213.
- [17] M.A. Brett, M. Abel, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, et al., Liquidus surface of $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-forming systems, *J. Non-Cryst. Solid* 363 (2013) 39–45.
- [18] K. Koch, G. Trömel, G. Heinz, Das Zustandsdiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ in polythermischer Darstellung, *Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch.* 99 (1975) 57–62.
- [19] J.W. Shin, W. Wilsmann, R. Conradt, Thermochemical and physical properties of glasses based on the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 128–131.
- [20] G.-H. Zhang, K.-C. Chou, K. Mills, Modelling viscosities of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ molten slags, *ISIJ Int.* 52 (2012) 355–362.
- [21] M. Song, Q. Shu, D. Sichen, Viscosities of the quaternary $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ slags, *Steel Res. Int.* 82 (2011) 260–268.
- [22] J. Kraxner, R. Klement, M. Chromčíková, et al., The effect of CaO and MgO on physical properties of $\text{MgO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses with composition close to the E-glass fibers, *Adv. Mater. Res.* 39–400 (2008) 81–84.
- [23] J.M. Stickel, M. Nagarajan, Glass fiber-reinforced composites: from formulation to application, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 3 (2012) 122–136.
- [24] A. Petzold, H. Marusch, B. Schramm, *Der Baustoff Glas*, 3rd edition, Verlag für Bauwesen, Berlin, 1990.
- [25] A. Theerapapvisetpong, S.J. Sirilers, L. Punsukamtana, et al., E-glass and ECR-glass liquidus temperature measurement techniques: using uniform temperature method and heating stage microscope, in: *Materials Science & Technology 2006 Conference and Exhibition (MS&T Partner Societies)*, 2006, pp. 428–439.
- [26] H.-J. Illig, *ABC Glas*; 2. Überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991, pp. 159f.
- [27] S. Pedersen, N. Pryds, S. Linderöth, P.H. Larsen, J. Kjoller, The determination of dynamic and equilibrium solid/liquid transformation data for Sn–Pb using DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 887–894.
- [28] P.H. Young, D. Dollimore, C.A. Schall, Thermal analysis of solid–solid interactions in binary mixtures of alkylcyclohexanes using DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.* 62 (2000) 163–175.
- [29] T. Wakasugi, R. Ota, J. Fukkunaga, Glass-forming ability and crystallization tendency evaluated by the DTA method in the $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3129–3132.
- [30] G.-H. Chen, X.-Y. Liu, Sintering, crystallization and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics containing ZnO, *J. Alloys Compd.* 431 (2007) 282–286.
- [31] R. Backman, K.H. Karlsson, M. Cable, N.P. Pennington, Model for liquidus temperature of multi-component silicate glasses systems, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 103–109.
- [32] Q. Rao, G.F. Piepel, P. Hrma, J.V. Crum, Liquidus temperatures of HLW glasses with zirconium-containing primary crystalline phases, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 17–29.
- [33] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2. Revised and Enlarged Edition, Springer Berlin, Berlin, 2010.
- [34] P. Gabrúdel, C. Johann, A. Blume, The calculation of heat capacity curves and phase diagrams based on regular solution theory, *J. Therm. Anal. Calorim.* 82 (2005) 447–455.

4 DISKUSSION

4.1 ENTWICKLUNG EINER NEUEN VERSTÄRKUNGSGLAS- ZUSAMMENSETZUNG

Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung einer geeigneten chemischen Zusammensetzung von hochfesten Glasfasern für die Verstärkung von Kompositen durch Variation der Glasbestandteile. Zwei Glasreihen mit Zusammensetzungsänderungen im Umfang von weniger als 5 mol% wurden hergestellt und untersucht. Zusammensetzungen aus einem eutektikumsnahen Bereich des ternären Glassystems „Calciumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumdioxid“ (CAS) erschienen ebenso zielführend wie Glaszusammensetzungen aus einem Areal direkt angrenzend an ein Eutektikum im quaternären Glassystem „Calciumoxid-Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumdioxid“ (CMAS).

Als erste Auswahl geeigneter Zusammensetzungen zur Verstärkung von Kompositen bzw. GFK sind die Dichte, der Elastizitätsmodul, die Faserziehtemperatur T_3 und die Liquidustemperatur T_{Liq} jedes hergestellten Glases bestimmt worden. Zusammenhänge zwischen den einzelnen Glasbestandteilen und den Materialeigenschaften sollten herausgearbeitet werden.

4.1.1 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Publikationen 1, 3 und 4 beschreiben die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften und die aus den Resultaten gewonnenen Erkenntnisse.

Da die physikalischen Eigenschaften von der Struktur des Glases abhängen [92], ist es unabdingbar, übereinstimmende thermische Vorgeschichten der Gläser zu gewährleisten. Nur auf der Basis identischer Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen ist es zulässig, Eigenschaften der Gläser miteinander zu vergleichen.

Kühlt die Glasschmelze schneller ab, wird der Strukturzustand einer höheren Temperatur eingefroren, woraus eine offenere Netzwerkstruktur resultiert. Bei langsamer Abkühlung wiederum kann ein Zustand größerer Ordnung im Glasnetzwerk und damit eine höhere Dichte erreicht werden [8, 33, 36]. Die Abkühlungsbedingungen haben also unmittelbare Auswirkungen auf die Glasdichte.

Ein Beispiel dafür sind Glasfasern, die aufgrund ihres geringen Durchmessers und der Herstellungsart sehr viel schneller abkühlen als kompaktere Glasblöcke gleicher Zusammensetzung. Glasfasern weisen daher eine bis zu zwei Prozent geringere Dichte als ein Block gleicher Zusammensetzung auf [9, 21, 25].

Es ist zudem möglich, dass die Gläser infolge hoher Abkühlraten unter Spannung stehen. Einerseits kann dies die Probenpräparation erschweren, andererseits ist eine Gegenüberstellung der Glasdichten aufgrund dessen möglicherweise fehlerhaft. Da ein vorgespanntes Glas nicht mehr die gleichen Belastungen aufnehmen kann wie ein spannungsfreies, sind folglich voneinander abweichende Messergebnisse für Festigkeit und E-Modul zu erwarten. Der Vergleich zwischen unterschiedlich schnell abgekühlten und damit eventuell nicht vollständig relaxierten Gläsern ist daher nicht zulässig und sollte vermieden werden.

Für zuverlässige und aussagekräftige Vergleiche zwischen den Glaszusammensetzungen wurden nur ein Ofen mit einem identischen Temperaturregime für das Schmelzen aller Gläser der beiden Versuchsreihen, sowie derselbe Kühlofen zur Gewährleistung analoger Abkühlbedingungen, verwendet.

Alle Gläser sind per-alkalisch, woraus geschlussfolgert werden kann, dass Al_2O_3 in beiden Versuchsreihen als Netzworkebildner (NWB) fungiert und die Erdalkalien Ca^{2+} und Mg^{2+} für Elektroneutralität durch den Ausgleich der negativen Ladung des $[\text{AlO}_4/2]^-$ - Tetraeders sorgen [74]. Da der Anteil an Netzworkebildnern (NWW) in den Glaszusammensetzungen höher ist als der Aluminiumoxidanteil, bilden sich durch die restlichen NWW-Ionen Sauerstoff-Trennstellen, die die (Al, Si)-O-Si-Brücken aufbrechen. Je höher der Überschuss an NWW-Ionen ist, desto mehr Trennstellen werden gebildet und desto geringer ist der Vernetzungsgrad [67].

I. DICHTEN

Die Dichten der Gläser sind mittels Heliumpyknometer und der Archimedes-Methode bestimmt worden. Nähere Erläuterungen zur Dichtebestimmung und die Ergebnisse finden sich in Publikation 1, Seite 28 ff und Publikation 3, Seite 58 f.

Die Dichten variieren im CAS-System zwischen 2,599 und 2,667 g/cm³ und im CMAS-System zwischen 2,631 g/cm³ und 2,702 g/cm³. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Messwerten jeder Methode und den verschiedenen Messmethoden sind bei beiden Glasreihen in etwa gleich groß. Weiterhin sind die Messungen reproduzierbar, da Schmelzen mit

identischen Zielzusammensetzungen aus den beiden Glas-Systemen vergleichbare Ergebnisse erzielen: Die Gläser 8 und 15 aus dem CAS-System (siehe Artikel 1, Seite 31) weisen Dichten von $2,6257 \text{ g/cm}^3$ bzw. $2,6240 \text{ g/cm}^3$ auf; die Abweichung zwischen den beiden Werten ist geringer als die Gesamtstandardabweichung von $0,0021 \text{ g/cm}^3$. Auch die Wiederholungsschmelze 26 aus dem CMAS-System gleicht mit der Dichte von $2,694 \text{ g/cm}^3$ dem Originalglas 9, welches eine Dichte von $2,691 \text{ g/cm}^3$ besitzt.

EINFLUSS DER OXIDE IM CAS-SYSTEM

EINFLUSS VON CaO AUF DIE DICHTEN

Die ternären Phasendiagramme in Abbildung 9 (siehe auch Abbildung 2 der Publikation 1 auf Seite 32) zeigen, dass die Dichte der CAS-Gläser vor allem von der Calciumoxid-Konzentration abhängt. Mit ansteigendem CaO-Gehalt erhöht sich die gemessene Dichte des Glases. Dies kann mit der hohen molaren Masse dieses Elements begründet werden.

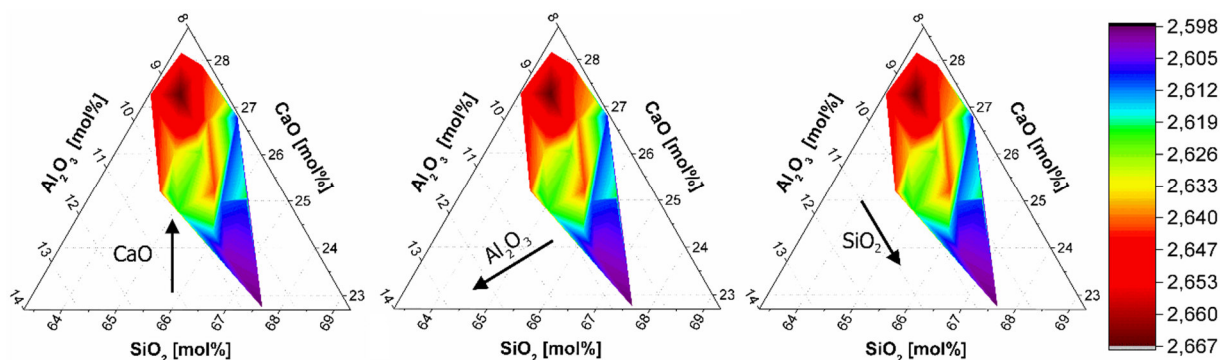


Abbildung 9 Dichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Pfeile geben die Richtung der jeweils steigenden Oxidgehalte an.

EINFLUSS VON Al₂O₃ AUF DIE DICHTEN

In der mittleren Darstellung steigt die Al₂O₃-Konzentration in Pfeilrichtung an, während die beiden anderen Oxide equimolar vorliegen. Der Aluminiumoxidgehalt beeinflusst die Glasdichte im CAS-System nicht signifikant.

Die beiden Gläser 1 und 6 (auch die Gläser 14 und 19) aus dem CAS-System, welche jeweils fast gleiche CaO-Gehalte haben, weisen fast identische Dichten auf, obwohl bis zu 1 mol% Al₂O₃ durch SiO₂ ersetzt wurde. Das bedeutet, dass beim Austausch der beiden Netzwurkbildner kein Unterschied in diesem Glassystem erkennbar ist. Die Indifferenz von Al₂O₃ gegenüber der Dichte wurde schon bei der Untersuchung von 80 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Gläsern von Doweidar aufgezeigt [93]. Allerdings ist die Gehaltsänderung von Al₂O₃ bei den

untersuchten CAS-Gläsern mit nur 2,5 mol% Variation im Vergleich zu CaO und SiO₂ mit etwa 4 bis 5 mol% Veränderung wesentlich geringer.

EINFLUSS VON SiO₂ AUF DIE DICHT

Abbildung 7 der Publikation 1 (Seite 36) zeigt, dass die Dichte sinkt, wenn der SiO₂-Anteil im Glas ansteigt. Aufgrund des minimalen Einflusses von Al₂O₃ und des im Vergleich zu den anderen Bestandteilen wesentlich höheren Atomgewichtes von Calcium folgt, dass die Dichte der CAS-Gläser mit steigender SiO₂-Konzentration hauptsächlich deswegen abnimmt, weil der Calciumoxidanteil anteilig sinkt.

Zusammenfassend ist der NWW Calciumoxid im CAS-System der dichtebestimmende Faktor.

EINFLUSS DER OXIDE IM CMAS-SYSTEM

EINFLUSS VON CaO AUF DIE DICHT

Wie im CAS-System findet sich auch im quaternären Phasendiagramm (siehe 2C aus Publikation 3, Seite 62) eine klare Abhängigkeit der Dichte von der CaO-Konzentration. Das Glas mit der niedrigsten Dichte von 2,631 g/cm³ hat auch den geringsten CaO-Gehalt von nur 23,55 mol%, während das Glas mit der höchsten Dichte von 2,702 g/cm³ auch die maximale CaO-Konzentration von 27,89 mol% besitzt. Zwischen diesen beiden Extrema verläuft der Dichte-Anstieg in Abbildung 2C auf Seite 62 fast linear. Auch Abbildung 1B in Publikation 3, Seite 60 verdeutlicht diese Abhängigkeit durch den gleichmäßigen, der Legende entsprechenden Farbverlauf, was auf den wesentlich geringeren Einfluss der anderen Oxide hinweist.

EINFLUSS DER NETZWERKBILDNER Al₂O₃ UND SiO₂

Der Einfluss von SiO₂ auf die Dichte der CMAS-Gläser ist identisch mit den Erkenntnissen zu den CAS-Gläsern in Publikation 1, wie aus Abbildung 2A der Publikation 3 (Seite 60) hervorgeht: Mit sinkender SiO₂-Konzentration im Glas steigt die Glasdichte an. Dies kann aber nicht nur auf den Einfluss von CaO und MgO zurückgeführt werden, da auch Al₂O₃ -wie nachfolgend erläutert - die Dichte nachweislich beeinflusst.

Die Ergebnisse der CMAS-Gläser unterscheiden sich hinsichtlich des Al₂O₃ - Einflusses auf die Dichte von den Resultaten aus Publikation 1 über CAS-Gläser und der Referenz [93]: Wenn die Anteile der NWW gleichgroß sind, führt die Substitution von Al₂O₃ durch SiO₂ zu einer Erniedrigung der Dichte, wie die Gegenüberstellung der Gläser 23 und 28 in Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3 Dichtevergleich bei ähnlichen NWW-Gehalten

Glas	SiO ₂ [mol%]	CaO [mol%]	Al ₂ O ₃ [mol%]	MgO [mol%]	Dichte [g/cm ³]
23	60,9	25,9	9,2	4,0	2,681
28	61,4	25,8	8,7	4,1	2,663
13	61,7	26,6	8,3	3,5	2,664
25	60,3	26,4	9,7	3,6	2,674

Auch bei den Glassystemen 13 und 25 (Tabelle 3) mit ähnlichen Magnesium- und Calciumgehalten ist ein Dichteabfall zu verzeichnen, wenn Al₂O₃ durch SiO₂ ersetzt wird. Sobald Magnesiumoxid als Glasbestandteil vorliegt, beeinflusst Aluminiumoxid offensichtlich die Dichte. Trotz der ähnlichen Molaren Massen und der Tatsache, dass beide Oxide als Netzbildner agieren, führt die Substitution von SiO₂ durch Al₂O₃ zu einer Netzwerkstruktur mit höherer Dichte.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass beim Austausch von 1 mol% SiO₂ durch 1 mol% Al₂O₃ eigentlich doppelt so viele [AlO_{4/2}]-Tetraeder ins Netzwerk eingebaut wie [SiO_{4/2}]-Tetraeder entfernt werden. Damit wird das Verhältnis zwischen Netzbildnern und Netzbildnern – die BO/T – verändert.

Um das BO/T-Verhältnis beizubehalten, müsste allerdings 1 mol% SiO₂ durch 0,5 mol% Al₂O₃ und 0,5 mol% NWW CaO und MgO ersetzt werden. Da aber der Einfluss von CaO auf die Dichte wesentlich stärker als der aller anderen Oxide ausfällt, ist eine saubere Interpretation der Substitution von SiO₂ durch Al₂O₃ wegen der steigenden CaO-Konzentration nicht mehr möglich.

Der Anstieg der Dichte aufgrund der Zugabe von Al₂O₃ und der Entnahme von SiO₂ kann hingegen nicht einfach dadurch erklärt werden, dass zwei Aluminiumionen mit 2 * 26,9815 g/mol eine höhere Molare Masse aufweisen als ein Siliciumion mit 28,0855 g/mol: Denn die [AlO_{4/2}]-Tetraeder belegen nicht nur den Platz des einen [SiO_{4/2}]-Tetraeders, sondern beanspruchen etwas mehr als das Doppelte des ursprünglichen Volumens. Das Masse-Volumen-Verhältnis (=Dichte) wird durch die Verdopplung der Tetraeder daher kaum beeinflusst.

Zusätzlich dazu ist die Al-O-Bindungslänge mit $1,76 \cdot 10^{-10}$ m größer als die Si-O-Bindungslänge mit nur $1,60 \cdot 10^{-10}$ m [94]. Das bedeutet, dass ein eingefügtes [AlO_{4/2}]-Tetraeder (bei etwa gleicher Masse) sogar mehr Volumen als ein entnommenes [SiO_{4/2}]-Tetraeder benötigt. Eine Verringerung der Dichte wäre also folgerichtig und scheint damit den Versuchsergebnissen zu widersprechen.

Diese Diskrepanz lässt sich nun folgendermaßen erklären: $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ - Tetraeder benötigen einen Netzwerkwandler zum Ladungsausgleich, im CMAS-System sind das Ca^{2+} oder Mg^{2+} [8]. Beide Ionen werden, wie auch in den Publikationen 1 (S. 31 f.) und 3 (S. 63 f.) genauer erläutert, in die Netzwerklücken bei den $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ - Tetraedern eingebaut, was wiederum zu einer Kontraktion des Netzwerkes führt [8, 95]. Die Dichte steigt an.

EINFLUSS VON MgO AUF DIE DICHTEN

Aus den Abbildungen 1C und 2D in Publikation 3 (siehe Seite 60 bzw. 62) lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Magnesiumoxidgehalt und Dichte ableiten: Die Gläser 7, 8, 16 und 22 der CMAS-Reihe mit einem MgO-Anteil von je etwa 2,5 mol% reichen vom Minimalwert bis zum Maximalwert dieser Versuchsreihe. Obwohl beide Oxide als Netzwerkwandler agieren und in die Netzwerklücken inkorporiert werden, hat CaO eindeutig den größeren Einfluss auf die Dichte (Vergleich der Abbildungen 2C und 2D in Publikation 3). Bei den vier zuvor genannten Gläsern zeigt sich folgender Trend: je mehr CaO im Glas enthalten ist, desto höher ist die Dichte.

Ersetzt das Zwischenoxid MgO den Netzbildner SiO_2 , erhöhen sich die Werte der Dichte scheinbar linear (siehe Tabelle 3 / Abbildung 4 in Publikation 3, Seite 64). Da die Molare Masse von MgO nur etwa 2/3 der Molmasse des SiO_2 beträgt und der Ionenradius von MgO auch wesentlich größer als der von SiO_2 ist, müsste die Dichte bei bloßer Berücksichtigung dieser Eigenschaften sinken [94].

Der Austausch von 4,5 mol% SiO_2 durch MgO, zeigt eine signifikante Erhöhung der Dichte von 0,08 g/cm³ von 2,608 g/cm³ auf 2,688 g/cm³. Dies ist sichtbar beim Vergleich des CMAS-Glases 6 der Publikation 3 (Seite 59) mit 4,8 mol% MgO mit dem CAS-Glas 2 der Publikation 1 (Seite 29) mit 0,26 mol% MgO- Gehalt. Beide Gläser haben ähnliche Gehalte an Al_2O_3 und CaO. Der Dichteanstieg ist darauf zurückführbar, dass MgO bei diesen Gläsern als Netzwerkwandler fungiert, indem es die Elektroneutralität der $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder ermöglicht. NWW werden nicht in die Netzwerkstruktur sondern in die Lücken des Netzwerkes eingebaut [8, 95]. Der Ersatz des NWB SiO_2 durch den NWW führt daher zur Kontraktion und Verdichtung des Glasnetzwerkes.

II. ELASTIZITÄTSMODUL:

Die E-Moduli sind mittels der Ultraschallmethode bestimmt worden. Nähere Erläuterungen zur Bestimmung finden sich in Publikation 1, Seite 29 f. und Publikation 4, Seite 71 ff.

Die E-Moduli der CAS-Gläser variieren zwischen 84,1 bis 87,1 GPa (siehe Publikation 1, Seite 34), die der CMAS-Glasserie zwischen 87,0 bis 90,4 GPa (beschrieben in Publikation 4, Seite 75). Die Unterschiede trotz Zugabe von MgO sind wesentlich geringer als erwartet. In Glaskeramiken bewirkt die Zugabe dieses Oxids eine auffällige Erhöhung des E-Moduls [76].

Bei der Messung dieses Kennwertes ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben: Die CMAS-Gläser 9 und 26 haben bei fast identischen Zusammensetzungen einen Elastizitätsmodul von je 90,2 GPa. Die Ergebnisse der zusammensetzungsgleichen Gläser 23 und 28 weichen nur 0,4 GPa voneinander ab.

Eine etwas höhere Differenz von 0,9 GPa haben die Messergebnisse der Glasblöcke 8 und 15 aus der CAS-Reihe. Das liegt unter dem theoretischen, maximal möglichen Messmethodenfehler, auch Fortpflanzungsfehler genannt, von $\pm 1,34$ GPa. Dieser hohe Wert, dessen Berechnung ausführlich in Publikation 4 auf Seite 73 beschrieben ist, verkompliziert die Interpretation der Messergebnisse erheblich, da sich die Minimal- und Maximalwerte bei beiden Versuchsreihen nur um jeweils 3,4 GPa unterscheiden. Demzufolge können die Auswirkungen von Substitutionen einzelner Oxide untereinander nur eingeschränkt diskutiert werden.

Das Ziel, den E-Modul mit der Zugabe von 2 bis 5 mol% MgO um mindestens 7 GPa zu erhöhen, wurde nicht erreicht. Der E-Modul steigt nur um maximal 1 GPa je zugefügtes mol% MgO, wie in Abbildung 3 der Publikation 4, Seite 78, zu erkennen ist.

Gläser mit dem gleichen Verhältnis von NWW zu NWB haben einen signifikant erhöhten E-Modul, wenn sie MgO enthalten. So ist der E-Modul von 84,4 GPa des Glases 2 mit 26,92 mol% CaO um 3,3 GPa geringer als der E-Modul von Glas 17 mit 26,84 mol% (CaO+MgO) mit 88,7 GPa. Der von Magnesiumoxid verursachte Effekt zeigt sich auch in den Paarungen Glas 5 der CAS- und Glas 21 der CMAS-Reihe sowie bei Glas 20 der CAS- und Glas 2 der CMAS Reihe. Die Substitution von CaO durch MgO erhöht den E-Modul.

Die Zahl der Sauerstoff-Trennstellen beider Versuchsreihen erhöht sich durch die Zugabe von NWW. Zugleich sinkt die Zahl der brückenbildenden Sauerstoffe je Tetraeder (BO/T) und folglich auch die Netzwerkkonnektivität. Marzouk et al. berichten, dass diese Bildung von Sauerstoff-Trennstellen das Netzwerk schwächt und damit der Widerstand gegen elastische

Verformung sinkt [71]. Der steigende Anteil an Netzwerkwandlern ist daher laut Marzouk et al. hauptsächlich für die Reduzierung des E-Moduls verantwortlich. Auch Abd El-Moneim unterstützt diese These [73].

Abbildung 4 der Publikation 4 auf Seite 79 jedoch zeigt für die untersuchten Gläser eine indirekte Proportionalität von E-Modul und der Zahl der brückenbildenden Sauerstoffe je Tetraeder [BO/T]. Je mehr Trennstellen existieren und je niedriger deshalb BO/T und folglich die Netzwerkkonnektivität sind, desto höher ist der Elastizitätsmodul. Beispielsweise hat Glas 22 der CMAS- Reihe mit der höchsten Konzentration an Netzwerkbildnern einen der niedrigsten E-Modulwerte der Versuchsreihe von 87,7 GPa. Deguire et al. arbeiteten in ihren Versuchen ebenfalls heraus, dass eine Erhöhung der Netzwerkkonnektivität zu niedrigeren E-Moduli führt [92]. Es existieren somit kontroverse Ansichten.

Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich allerdings damit erklären, dass die Packungsdichte den Elastizitätsmodul ebenfalls beeinflusst: Die NWW-Ionen befinden sich in den Lücken des Netzwerkes und es liegt eine höhere Packungsdichte vor. Dieser Zusammenhang gilt für beide Versuchsreihen, wie Abbildung 10 zeigt.

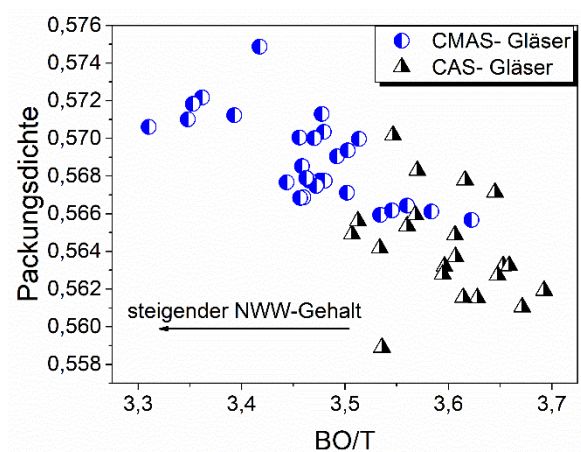


Abbildung 10 Packungsdichte als Funktion der Zahl der brückenbildenden Sauerstoffe je Tetraeder (BO/T) von CAS und CMAS-Gläsern

Bei höherer Packungsdichte ist weniger mechanische Spannung erforderlich, damit sich nebeneinander angeordnete Ionen „berühren“ und durch die Wirkung der Coulomb-Kräfte wieder voneinander abstoßen. Infolgedessen wird weiterer Verformung entgegengewirkt; der Widerstand gegen die elastische Verformung des Materials steigt.

Abbildung 11 präsentiert die Korrelation zwischen dem E-Modul und der Packungsdichte beider Glasreihen.

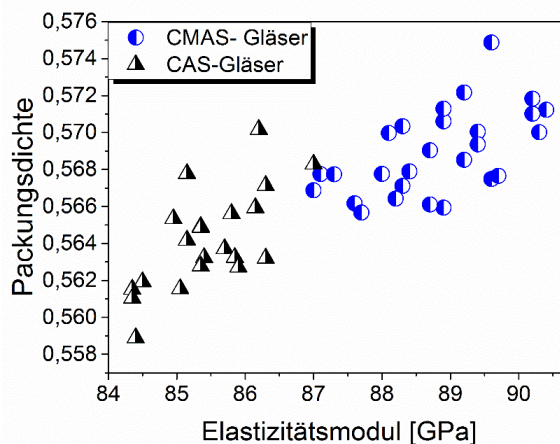


Abbildung 11 Packungsdichte in Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von CAS und CMAS-Gläsern

Das Hinzufügen von NWW verursacht also zwei den E-Modul beeinflussende gegensätzliche Effekte: Einerseits führt die Depolymerisation des Netzwerkes zur niedrigeren Netzwerkkonnektivität und daher sinkenden Widerstand gegen Verformung, wie von Marzouk und Abd El-Moneim beschrieben [71, 73]. Andererseits wird das Netzwerk dichter gepackt und kann einwirkender Spannung mehr Widerstand entgegensetzen, wie von DeGuire beschrieben [92].

Zumindest im Fall der hier untersuchten CAS- und CMAS-Gläser scheinen – entgegen der lange existenten Meinung – die Auswirkungen der Packungsdichte die Folgen der Depolymerisation zu überlagern. Auch Lin und Liu stellten in Untersuchungen fest, dass der Einfluss der Kationen auf den E-Modul größer ist als die Auswirkungen der Depolymerisation des Glasnetzwerkes [96]. Der E-Modul und die Zahl der Kationen korrelieren – und damit auch die Packungsdichte.

Dies kann jedoch nicht verallgemeinert werden. Rouxel veröffentlichte, dass die Packungsdichte die mechanischen Eigenschaften in den meisten Gläsern nur geringfügig beeinflusst. Stattdessen besteht laut ihm eine direkte Abhängigkeit des E-Moduls von den Bindungsenergien der einzelnen Oxide [97].

Nach dieser Theorie müssten für Aluminosilicatgläser mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt sinkende E-Modulwerte gemessen werden, weil die Bindungsenergie zwischen Aluminium und Sauerstoff mit 502 kJ/mol schwächer ist als die zwischen Silicium und Sauerstoff mit 800 kJ/mol [98]. Entgegen Rouxels These steigen die E-Modulwerte mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt bei den Testgläsern beider Referenzen an [98, 100].

Aus den Messergebnissen der beiden Versuchsreihen dieser Arbeit lässt sich keine Abhängigkeit des E-Moduls vom Aluminiumoxidgehalt ableiten. In Abbildung 7b der Publikation 1 auf Seite 36, ist die Streuung der Werte zu hoch, um einen eindeutigen Anstieg zu ermitteln. Dies gilt ebenfalls für die CMAS-Gläser, wie in Abbildung 2 der Publikation 4, auf Seite 77 zu sehen ist.

Trotzdem ist die Substitution von SiO_2 durch den Netzbildner Al_2O_3 zu per-alkalischen Glaszusammensetzungen von Vorteil. Die NWW heben die negative Ladung der sich bildenden $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder auf, während diese Al_2O_3 -Koordination die Depolymerisation des Netzwerkes durch die NWW kompensiert [72, 92]. Zusätzlich dazu erhöhen sich die Packungsdichte und dadurch auch der E-Modul, wie bereits erläutert.

Weiterhin bilden diese ladungsausgleichenden Ionen keine Sauerstofftrennstellen [78]. Die Silicat-Struktur bleibt erhalten, wie von [101] mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurde [101]. Solange das Glas per-alkalisch bleibt, steigt daher der E-Modul mit zunehmenden Al_2O_3 -Gehalt an. Es kann geschlussfolgert werden, dass der Einbau von Al_2O_3 als NWB den gesuchten positiven Effekt auf die mechanischen Eigenschaften der Gläser hat.

Insgesamt ist aber der Einfluss der Packungsdichte, welche von der Zahl der NWW abhängt, auf den E-Modul entscheidend. Eine Substitution von CaO durch MgO vergrößert den Widerstand gegen elastische Verformung.

Den höchsten gemessenen E-Modul von 90,4 GPa hat das Glas 6 der CMAS-Reihe mit einer Glaszusammensetzung von 60,2 mol% SiO_2 , 26,7 mol% CaO, 8,3 mol% Al_2O_3 und 4,8 mol% MgO. Dies ist ein geeigneter Kennwert für die Nutzung als Verstärkungsglas, wenn die Verarbeitungstemperatur und die Kristallisationstemperatur möglichst niedrig sind.

4.1.2 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Der Kühllofen wurde auf eine Temperatur knapp oberhalb der erwarteten Glastransformationstemperaturen der Schmelzen eingestellt, damit die Entspannung des Glases innerhalb weniger Minuten gewährleistet werden kann. Gleichzeitig musste die zu wählende Starttemperatur niedrig genug sein, um Keimbildung und Kristallisation auszuschließen [8, 96]. Die untersuchten CAS-Gläser haben Glastransformationstemperaturen zwischen 777 und 794 °C (siehe Publikation 2, Seite 46). Eine Kühllofentemperatur von 800 °C ermöglichte folglich ausreichend Entspannung in allen Glasblöcken dieser Versuchsreihe. Auch für die

CMAS-Gläser, deren T_g zwischen 754 bis 783 °C liegen, waren 800° C ein geeigneter Ausgangspunkt. (siehe Publikationen 3-5).

Die direkte Proportionalität zwischen T_g und BO/T lässt sich durch den Überschuss der NWW-Ionen erklären: Je höher der Überschuss an NWW-Ionen nach Erreichen der Elektroneutralität ist, desto geringer ist der Vernetzungsgrad [67]. Wegen der größeren Anzahl an Freiheitsgraden der Ionen an Sauerstoff-Trennstellen sinkt der Widerstand gegen Verformung im Glasnetzwerk schon bei niedrigeren Temperaturen [8]. Infolgedessen sinkt T_g (vergleiche Publikation 2, Abbildung 10 auf Seite 52 und Publikation 5, Abbildung 3 auf Seite 95).

Die Analysen zeigen nicht, ob ein Mischalkali-Effekt bei den Erdalkalien auftritt, wie er schon bei $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ - Gläsern häufig beschrieben wurde [102]. Es fällt allerdings auf, dass die Streuung der T_g -Daten bei magnesium- und calciumoxidhaltigen Gläsern (CMAS) größer ist als bei den CAS-Gläsern, welche nur Calciumoxid enthalten.

Generell sind die gemessenen Glastransformationstemperaturen bei den CMAS-Gläsern niedriger. Dies liegt am größeren Netzwerkandler-Gehalt: Bei den CMAS-Gläsern sind 25 bis 30 mol % NWW im Glas enthalten, während die CAS-Gläser nur zwischen 20 und 25 mol% aufweisen. In den CMAS-Gläsern liegen folglich mehr Sauerstofftrennstellen vor.

Die Bestimmungsmethoden der für diese Arbeit ausgewählten thermischen Eigenschaften T_3 und T_{Liq} und die dazugehörigen Messergebnisse werden in den Publikationen 2 (CAS-System) ab Seite 41 und 5 (CMAS-System) ab Seite 88 beschrieben.

I. FASERZIEHTEMPERATUR T_3

Die Rotationsviskosimetriemessungen erfolgten, um die Faserziehtemperatur T_3 , welche bei einer Viskosität von $10^3 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ erreicht wird, aus den aufgenommenen Viskositätskurven abzulesen [21, 25].

Schon die relativ geringen Änderungen der Zusammensetzung bewirken eine große Streuung der Faserziehtemperatur T_3 . Bei den CAS – Gläsern führt die Variation der Zusammensetzung um maximal 5 mol% je Oxid zu T_3 – Werten zwischen 1263 und 1363 °C (Publikation 2, Seite 46). In der CMAS – Reihe haben die Faserziehtemperaturen aufgrund der Zusammensetzungsveränderungen von maximal 4 mol% Werte zwischen 1237 bis 1327 °C (Publikation 5, Seite 93). Die Differenzen zwischen kleinstem und größtem Messergebnis betragen in der CAS-Reihe 100 K und der CMAS-Reihe 90 K.

Abbildung 12 enthält einige ausgewählte Kurvenverläufe der Viskosität von CAS- und CMAS-Gläsern im für die Faserziehtemperatur relevanten Viskositätsbereich. Das Fließverhalten aller Glasschmelzen ist ähnlich. Die geringen Variationen der Zusammensetzung wirken sich nur auf die Höhe der Faserziehtemperatur aus. Die Zugabe von MgO zur Glaszusammensetzung verändert die Länge der CMAS-Gläser nicht.

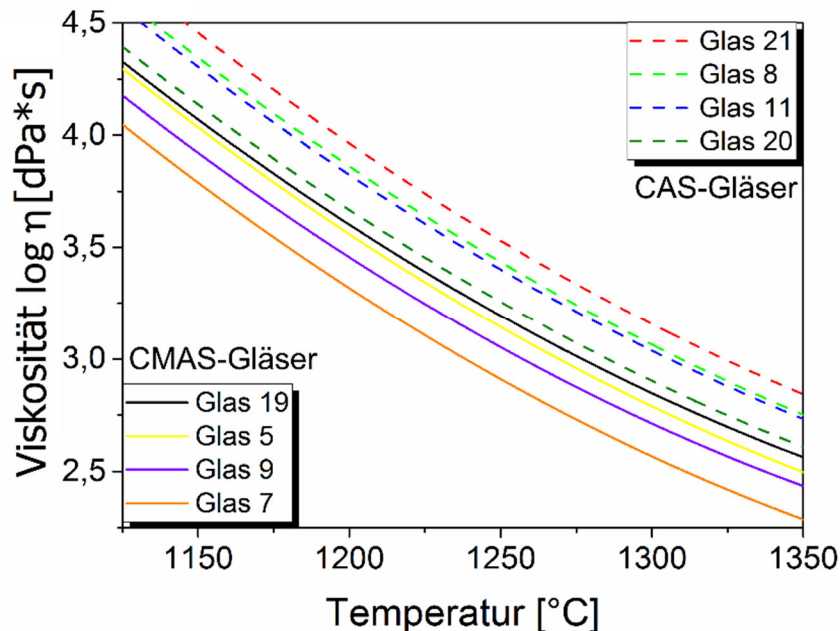


Abbildung 12 Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur von Gläsern der CAS- und CMAS-Reihe

Die ternären bzw. die quaternären Phasendiagramme in Publikation 2, Abbildung 5 auf Seite 49 und Publikation 5, Abbildung 1c auf Seite 92 veranschaulichen T_3 als Funktion der chemischen Zusammensetzung. Die verschiedenen Farben der Graphen entsprechen unterschiedlichen Faserziehtemperaturen. So ist der Datenpunkt des CAS-Glases 19 mit dem niedrigsten T_3 -Wert von 1237 °C beispielsweise lila eingefärbt, der des CAS- Glases 22 mit der höchsten T_3 von 1327 °C dagegen rot gekennzeichnet.

EINFLUSS DER NETZWERKWANDLER AUF T_3

Hauptsächlich hängt T_3 vom CaO-Gehalt der Zusammensetzungen ab. Die Faserziehtemperatur fällt geringer aus, je mehr CaO im Glas enthalten ist.

Abbildung 3 der Publikation 5 auf Seite 95 bildet die Korrelation zwischen den Sauerstoffbrückenbindungen und der Faserziehtemperatur für beide Versuchsreihen ab. Die Zugabe der beiden NWW CaO und MgO zur Glaszusammensetzung bewirkt ein Aufbrechen

der kovalenten Si-O-Bindungen [70]. Dies schwächt das Glasnetzwerk, weshalb in der Konsequenz weniger Energie benötigt wird, um die innere Reibung und daher den Widerstand gegen Bewegungen in der Schmelze zu überwinden [8, 33]. Die zur Viskosität von $10^3 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ zugehörige Temperatur sinkt [31]. Dies wird ebenso für T_g beobachtet. Die Messergebnisse der CAS- und CMAS-Gläser bestätigen dies: Wie in Publikation 4, ab Seite 95 f. ausführlich erörtert und in Tabelle 3, Seite 96 bzw. Abbildung 4, S. 97 verdeutlicht, führt ein Austausch vom Netzbildner SiO_2 durch den NWW MgO (oder CaO) zu niedrigeren T_3 .

Die Beimengung von MgO zur CMAS-Glaszusammensetzung führt insgesamt zu einer T_3 -Senkung um circa 30 K, denn die Gläser der CMAS-Glasreihe haben in der Summe mehr NWW als die CAS-Gläser. Die daraus resultierende Zunahme der Sauerstoff-Trennstellen verursacht die reduzierende Wirkung auf T_3 .

Bei Betrachtung der Teilansicht „Front“ in Abbildung 1b und 2d in Publikation 5, Seite 92 bzw. 94, kann keine eindeutige Abhängigkeit von T_3 der CMAS-Gläser von der Magnesiumoxidkonzentration abgeleitet werden: Die Gläser 7, 8, 16 und 22 mit ähnlichen MgO -Gehalten von etwa 2,5 mol% haben T_3 zwischen 1237 und 1327 °C, dem Minimal- und Maximalwert dieser Versuchsreihe. Diese Unterschiede der Faserziehtemperatur resultieren demnach aus dem Einfluss des zweiten NWW CaO . Obwohl beide NWW die Sauerstoffbrücken aufbrechen und dadurch das Netzwerk schwächen, zeigt sich anhand der gemessenen Daten, dass CaO den größeren Einfluss auf die Viskosität hat: Mit steigendem CaO -Anteil von 23,5 mol% auf 27,9 mol% sinkt T_3 . Ein weiteres Anzeichen für den dominierenden Einfluss von CaO auf die Viskosität ergibt sich beim Vergleich der Gläser 1, 7 und 12. Diese haben fast identische Konzentrationen von Al_2O_3 und SiO_2 ; MgO ersetzt hierbei CaO . Dieser Austausch der Netzwerkpartner erhöht T_3 . MgO hat folglich geringere Auswirkung auf die Viskositätssenkung als CaO .

EINFLUSS DER NETZWERKBILDNER AUF T_3

Nach einer Substitution von Al_2O_3 durch SiO_2 sollte die Faserziehtemperatur ansteigen, da die Bindungsenergie von Sauerstoff zu Aluminium schwächer ist als die zu Silicium [97]. Die Glasduos 14/19, 15/13 und 2/12 der CAS-Reihe mit gleichbleibender CaO -Konzentration bestätigen diese Annahme: Die T_3 -Werte der Gläser mit geringerer Al_2O_3 -Konzentration sind höher.

II. LIQUIDUSTEMPERATUR

Die Liquidustemperaturen T_{Liq} der CAS- und CMAS-Gläser wurden nach dem Tempern der jeweiligen Glasproben im Gradientenofen ermittelt. Die Messgenauigkeit des verwendeten Ofens liegt bei ± 7 K. Sie wurde empirisch mit einer Messreihe aus 20 identischen Versuchen bestimmt.

Auffallend für beide Versuchsreihen sind die geringen Veränderungen der T_{Liq} . Die Variation der Glaszusammensetzung hat geringere Auswirkungen auf T_{Liq} als auf T_3 , obwohl die Liquiduslinien in der Nähe des Eutektikums generell einen starken Anstieg der Temperaturen aufweisen und die Viskosität nicht so stark beeinflusst werden sollte [103, 104]. Die Liquidustemperaturen weichen nur um 60 K voneinander ab, die Faserziehtemperaturen dagegen um 90 bzw. 100 K.

CAS-SYSTEM

Tabelle 3 und Abbildung 7 der Publikation 2, Seite 50 enthalten die Liquidustemperaturen der CAS-Gläser, deren Zusammensetzungen um das Eutektikum von 1170 °C nach den Referenzen von [67, 85, 88] streuen. Die Messergebnisse variieren zwischen 1157 und 1214 °C. Der gefundene Minimalwert ist kleiner als der in der Literatur angeführte eutektische T_{Liq} von 1170 °C [67, 85, 88]. Glas 15 mit dem niedrigsten ermittelten T_{Liq} von 1157 °C besteht aus 61,97 ma% SiO_2 , 23,19 ma% CaO , und 14,83 ma% Al_2O_3 (64,86 mol% SiO_2 , 26,00 mol% CaO und 9,15 mol% Al_2O_3). Diese chemische Zusammensetzung unterscheidet sich kaum von der durch Ericsson und Pelton experimentell bestimmten eutektischen Zusammensetzung [87], vergleiche Tabelle 2, Seite 20. Diese ermittelten jedoch in ihren Versuchen eine Liquidustemperatur von 1190 °C, welche somit 33 K höher ist als die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Liquidustemperatur.

Glas 8 stimmt in Zusammensetzung und T_{Liq} sehr gut mit den empirischen Werten von Koch et al. [88] überein.

Glas 17 weist eine wesentlich niedrigere T_{Liq} auf als die in Abbildung 13 hieran angrenzenden Zusammensetzungen. Glas 17 liegt auf der Phasengrenze zwischen Pseudowollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Tridymit (vergleiche Abbildung 2 in Publikation 2 auf Seite 47). Grenzen zwischen zwei Kristallphasen werden auch eutektische Rinnen oder univariante Linien genannt. Die schwarzen Linien in der Abbildung entsprechen den univarianten Linien der Referenz

Gentile [85]. Zusammensetzungen auf diesen eutektischen Rinnen haben niedrigere Kristallisationstemperaturen als die sie umgebenden Glasgemenge [103, 104].

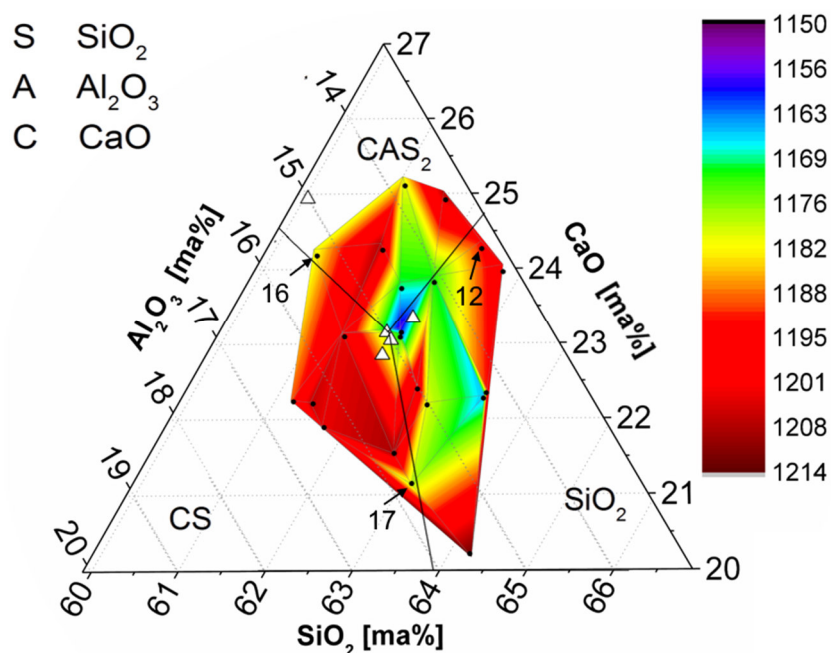


Abbildung 13 Die Liquidustemperaturen der CAS-Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Phasengrenzen nach Gentile & Foster [85] sind mit schwarzen Linien dargestellt.

Da die Lage der univarianten Linien in den verschiedenen Quellen voneinander abweicht, können die univarianten Linien auch für die Erklärung der niedrigeren Liquidustemperaturen der Gläser 12 und 16 herangezogen werden [85, 86, 105]. Diese befinden sich an den Phasengrenzen zwischen Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und Pseudowollastonit bzw. Tridymit und Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

CMAS-SYSTEM

Die Liquidustemperaturen der CMAS- Gläser liegen zwischen 1138 und 1192 °C. In Tabelle 2 der Publikation 5 (Seite 93) sind die Daten einsehbar. Sie sind circa 20 K niedriger als die Werte der CAS-Gläser, für die eine eutektische Zusammensetzung bei der T_{Liq} von 1157 °C und ein Maximalwert von 1214 °C ermittelt wurden.

Die Glasgemenge 9, 19 und 26 mit fast gleichen Zusammensetzungen haben Liquidustemperaturen von respektive 1165, 1164 und 1169 °C. Auch die Gläser 3 und 28 mit analogen Oxidanteilen haben miteinander vergleichbare Liquidustemperaturen von 1138 und

1142 °C. Die Messwerte differieren untereinander weniger als die empirisch bestimmte Messungenauigkeit. Die Messmethode ist somit reproduzierbar.

Die Variation der Messergebnisse ist unerwartet niedrig, da der Anstieg der T_{Liq} in der Nähe des Eutektikums für gewöhnlich recht steil ist [103, 104]. Koch et al. [88] ermittelten eine Liquidustemperatur von 1130 °C für die eutektische Zusammensetzung in dieser Zone des quaternären Systems. Die angrenzenden isothermen Schnitte des quaternären Phasendiagramms in Abbildung 3 auf Seite 18 sind mit 1300 °C eingezeichnet. Es ist darüber hinaus zu beachten, dass alle Oxidgehalte der in diesem Rahmen untersuchten Gemenge jeweils um mindestens 1 mol% von diesem invarianten Punkt abweichen.

Gemäß der Phasendiagramme nach [67] sollten Tridymit, Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Wollastonit (CaSiO_3) und Pyroxene ($\text{XY}(\text{Si},\text{Al}_2)\text{O}_6$) bei Temperung dieser Gläser auskristallisieren (vergleiche Abbildung 3, Seite 13). Mittels Röntgendiffraktometrie können sowohl die SiO_2 -Phasen Cristobalit oder Tridymit als auch zahlreiche Modifikationen der Kristallphasen Anorthit, Wollastonit, Diopsid und Pyroxen in den Gläsern dieser Versuchsreihe indiziert werden. Vor allem die Mischkristallphasengruppe Pyroxen, welche als $\text{XY}(\text{Si},\text{Al}_2)\text{O}_6$ kristallisiert, behindert die eindeutige Bestimmung der Kristallphasen [106].

In der Pyroxenstruktur können Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} und andere die Position X belegen. Kleinere Kationen wie Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} und Mg^{2+} besetzen die Position Y [107]. Aufgrund der vielen Möglichkeiten Pyroxenphasen auszukristallisieren [106], zu denen genau genommen auch der Mischkristall Diopsid zählt, ist eine qualitative Röntgenanalyse stark mit Fehlern behaftet und eine quantitative Analyse nahezu unmöglich. Folglich wurde auf die detaillierte Analyse verzichtet.

Insgesamt stimmen die indizierten Kristallphasen mit den theoretischen Daten des quaternären Phasendiagrammes aus Referenz [67] überein.

III. DIFFERENZ ΔT ZWISCHEN T_3 UND T_{LIQ}

Die Faserziehtemperatur soll so gering wie möglich sein. Um zu verhindern, dass die Gläser während des Ziehprozesses kristallisieren, muss sie allerdings über der Liquidustemperatur liegen. Ein reibungsloser, stabiler Produktionsprozess benötigt demnach eine Zusammensetzung mit einem ausreichenden Sicherheitsabstand ΔT zwischen T_3 und T_{Liq} [25, 60]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 14 dargestellt.

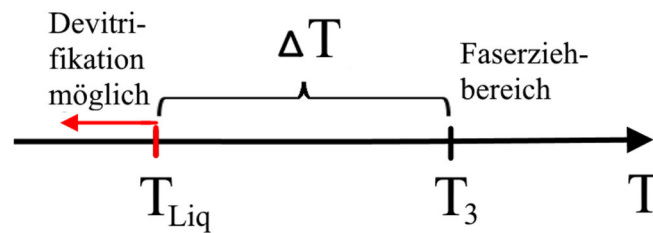


Abbildung 14 Zusammenhang zwischen Liquidus- und Faserziehtemperatur

Während der Suche nach geeigneten Glaszusammensetzungen ist diese Temperaturdifferenz ΔT ($= T_3 - T_{\text{Liq}}$) ein erster Indikator für die Kristallisationstendenz eines Glases während des Faserziehens [66]. Daher ist die Spannweite von ΔT von besonderem Interesse. Sie spiegelt den Konflikt zwischen Kosten und Prozess-Sicherheit bzw. Produkt- Qualität wider.

Geringe ΔT ermöglichen kostengünstige Produktion. Allerdings ist das Risiko von Prozess-Störungen – verursacht durch ungewollte Kristallisation – größer. Eine Temperaturdifferenz von weniger als 35 K genügt unter Umständen nicht, die Folgen instabiler Produktionsparameter zu kompensieren [21, 59]. Einerseits kann die Prozess-Temperatur so schwanken, dass sie die Liquidustemperatur der Schmelze unterschreitet. Andererseits ist eine plötzliche Erhöhung von T_{Liq} über T_3 als Folge einer partiellen Änderung der Gemengezusammensetzung nicht ausgeschlossen. Die Gefahr der Devitrifikation ist in beiden Fällen gegeben.

Wenn beispielsweise Tridymit- oder Cristobalitkristalle aus der Schmelze auskristallisieren, können sich diese Phasen auch bei stark erhöhten Ofentemperaturen nur sehr schwer wieder auflösen [58]. Die Qualität der Fasern wird beeinträchtigt.

Ein $\Delta T > 100$ K garantiert zwar die Produktionssicherheit und -qualität, aber der hohe Energiebedarf steigert die Produktionskosten [59].

Laut Referenz [21] sollte der Sicherheitsabstand ΔT zwischen T_3 und T_{Liq} mindestens 50 K betragen. Eine Temperaturdifferenz zwischen 50-85 K ist daher als optimale Balance zwischen Sicherheit und Kosteneffizienz anzustreben.

ΔT im CAS-System

In Abbildung 8 der Publikation 2, Seite 51 ist die Differenz ΔT zwischen der Faserziehtemperatur und der Liquidustemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im CAS-System dargestellt. Mit Werten von 56 K bis zu 196 K erfüllen die Gläser dieser Reihe die Mindestanforderung von 50 K an ΔT . Alle CAS-Gläser sind daher prinzipiell für die

industrielle Faserproduktion geeignet. Die ΔT der Glasschmelzen in Eutektikumsnähe betragen mit 140 bis 160 K ein Mehrfaches des vorgegebenen Wertes. ΔT steigt bei den CAS-Gläsern mit niedrigen CaO-Konzentrationen bis auf 196 K. Das beruht darauf, dass sich T_3 infolge der sinkenden Erdalkalikonzentration im Glas erhöht, während T_{Liq} nur geringfügig variiert.

Wird ausschließlich ΔT betrachtet, sind die Gläser mit hohem CaO-Gehalt und ΔT -Werten zwischen 56 und 80 K die optimale Wahl. Die Absolutwerte von T_{Liq} und T_3 eines Glases und der jeweils daran angrenzenden Zusammensetzungen dürfen jedoch nicht außer Acht gelassen werden.

Glas 5 mit dem niedrigsten ΔT von 56 K hat jedoch mit 1207 °C eine der höchsten Liquidustemperaturen der untersuchten Gläser dieser Testreihe, obwohl der Sicherheitsabstand zur geringen Faserziehtemperatur (1263 °C) gegeben ist. Die Glaszusammensetzungen 18 und 20 grenzen an das Glas 5 an (siehe Abbildung 2, Publikation 2, Seite 47). Beide haben mit 1289 bzw. 1286 °C um mehr als 20 K höhere T_3 , obwohl sich die Zusammensetzung des Glases 20 nur geringfügig von jener des Glases 5 unterscheidet. Während der Verarbeitung des Glases 5 besteht also die Gefahr, dass eine geringe Gemengeveränderung eine beträchtliche T_3 - Erhöhung und dadurch einen Viskositätsanstieg trotz Gewährleistung konstanter Ziehtemperaturen verursachen kann.

Ein Anstieg der Viskosität über 10^3 dPa*s hat negative Auswirkungen auf die Prozesssicherheit während des Ziehens. Bei Überschreitung dieses Viskositätswertes ist ein gleichmäßiger Durchfluss durch die Düsen der Bushings nicht mehr gegeben, die Ziehzwiebel (Meniskus) kann sich verformen und die Faserformung unterbrechen [25].

Ebenso führt eine zu starke Temperaturerhöhung möglicherweise zu einer Erniedrigung der Faserfestigkeit: Ist die Schmelze während des Ausformens wegen der Temperatur plötzlich niedrigviskos, sinken die auf die Schmelze einwirkenden Ziehkräfte. Die verfestigenden Auswirkungen durch Orientierung der Netzwerkstruktur und der Oberflächenfehler entfallen [9]. Die Faser kann bei Beanspruchung nicht mehr so viel Spannung aufnehmen.

Da ein Teil der an Glas 5 angrenzenden Glaszusammensetzungen außerhalb des untersuchten Areals liegen, fehlen Informationen bei der Umfeldanalyse. Es ist zu erwarten, dass sich die Liquidustemperatur mit der Entfernung vom Eutektikum weiter erhöht [67], während die Faserziehtemperatur mit steigendem CaO-Gehalt sinkt. Als Fazit nähern sich die beiden Temperaturen T_3 und T_{Liq} wahrscheinlich weiter an und ΔT sinkt unter 56 K.

CAS-Glas 5 mit dem optimalen ΔT ist somit bei Berücksichtigung aller vorhandenen Kennwerte weniger geeignet als eine Glaszusammensetzung aus den grün-gelb markierten Bereichen der Abbildungen 5 und 8 aus Publikation 2, Seite 49 bzw. 51. Die Faserziehtemperaturen differieren bei den Gläsern 4, 11 und 16 nur zwischen 1298 und 1309 °C. Die Viskosität ändert sich bei Temperatur- bzw. Gemengeschwankungen nur geringfügig. Die Liquidustemperaturen variieren allerdings zwischen 1170 und 1208 °C. Die resultierenden, relativ großen ΔT mit mehr als 100 K sind günstig, sodass die recht hohen Abweichungen der Liquidustemperaturen im Zusammensetzungsbereich der drei Gläser sowohl bei Temperatur- als auch Rohstoffänderungen kein Problem darstellen.

ΔT IM CMAS-SYSTEM

Da ΔT bei den CMAS – Gläsern zwischen 65 und 162 K schwankt (Siehe Tabelle 3, Publikation 5, Seite 46), sind auch alle Gläser dieser Versuchsreihe für den Faserziehprozess geeignet.

Diese im Vergleich zu dem CAS-System geringeren Abweichungen der ΔT können nicht damit erklärt werden, dass ein Bereich neben dem Eutektikum untersucht wurde und deshalb die Liquidustemperaturen nicht so stark variieren. Der Abstand der T_{Liq} zwischen Minimalwert und Maximalwert der CMAS-Gläser beträgt 57 K, die der CAS-Gläser nur 54 K.

Innerhalb dieser Testreihe ist folglich die Faserziehtemperatur der ΔT beeinflussende Faktor. Glasschmelzen mit einem geringen CaO-Anteil (und hohen T_3) sind unzweckmäßig. Die hohen Faserziehtemperaturen (≥ 1320 °C bei 10^3 dPa*s) führen zwar zu großen und sicheren ΔT aber auch zu sehr hohen Energiekosten.

Nach dem Kriterium „Prozesskosten“ sind die Gläser 18 und 19 mit den höchsten CaO-Gehalten aus der CMAS – Serie auszuwählen. Sie haben mit rund 1240 °C die niedrigsten T_3 (vergleiche Abbildung 5 in Publikation 5, Seite 98). Mit ΔT - Temperaturen von 65 bzw. 73 K ist auch der Sicherheitsabstand zu T_{Liq} optimal.

Diese Gläser liegen aber am Rand des untersuchten Bereiches. Die Auswirkungen von Temperatur- und Mengeänderungen können nicht in allen Richtungen eingeschätzt werden. In Fall der CMAS – Gläser existiert aufgrund des 4. Oxids (MgO) ein weiterer Freiheitsgrad, der Abschätzungen über die Mengevariationen zusätzlich verkompliziert.

Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand und ohne weitere Untersuchungen erscheinen Gläser mit Zusammensetzungen wie Glas 23 und 28 (siehe Abbildung 5, Publikation 5, Seite 98) als

besser geeignet. Die ermittelten Liquidustemperaturen innerhalb dieses grün markierten Areal sind mit rund 1140 °C die niedrigsten im geprüften Bereich und variieren nur um maximal 15 K. Die Faserziehtemperaturen dieser Zusammensetzungen liegen in einer kleinen Spanne zwischen 1270 und 1280 °C. Die Prozesssicherheit ist in dieser Zone auch bei größeren Schwankungen der Zusammensetzung garantiert, weil relativ hohe ΔT von 110 bis 120 K vorliegen.

Ein Austausch von 1 ma% Na₂O durch 1 ma% Li₂O in einem Magnesium-Aluminium-Silicatglas verringert die Faserziehtemperatur um fast 50 K, ein Ersatz von K₂O mit Na₂O dagegen ergab keine veränderten Viskositätsverläufe [109].

Im Rahmen dieser Arbeit sind 1,5 ma% SiO₂ in CMAS-Gläsern durch verschiedene Metalloxide ersetzt worden, um deren Auswirkung auf die Liquidus- und die Faserziehtemperaturen zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Änderung der Faserzieh- und Liquidustemperatur bei Substitution von 1,5 ma% SiO₂ durch 1,5 ma% Metalloxyd

Substitution	Basisglas	ZnO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	TiO ₂	Li ₂ O	SnO ₂
T _{Liq} [°C]	1198	1199	1188	1222	1195	1189	1215
T ₃ [°C]	1287	1276	1268	1272	1277	1206	1284
ΔT [K]	89	77	80	50	82	17	69

Keines der eingesetzten Oxide kann T_{Liq} signifikant verringern. Die Zugabe von B₂O₃ bzw. SnO₂ erhöht stattdessen die Kristallisationstemperatur und erzeugt damit einen Anstieg der minimalen Verarbeitungstemperatur des Basisglases.

Die zusätzlichen Oxide haben zum Teil große Auswirkungen auf T₃. Bis auf die Ausnahme SnO₂ senken diese die Faserziehtemperatur. Ein Anteil von 0,4 ma% Li₂O reichte aus, um die Faserziehtemperatur um 23 K zu senken. Es ist also möglich, die ΔT des Basisglases von 89 K durch Zugabe eines weiteren NWW zu verringern. Ein Austausch von 1,5 ma% SiO₂ mit 1,5 ma% Li₂O bewirkte sogar eine Verringerung um 80 K (von 1287 °C auf 1206 °C). Die resultierende Differenz aus T₃ und T_{Liq} ist jedoch mit 17 K zu gering.

Da die Zugabe eines weiteren NWW wie Li₂O oder Na₂O keinen großen Effekt auf T_{Liq} hat, können sie daher verwendet werden, um T₃ zu verringern und ΔT zu optimieren. Alkalien beeinträchtigen jedoch die hydrolytische Beständigkeit der Glasfasern, welche eine große Oberfläche besitzen. Geringere hydrolytische Beständigkeit könnte die dauerhafte Festigkeit der Gläser beeinträchtigen. Der erzielbaren Senkung der Prozesstemperaturen und

Prozesskosten mithilfe von Li_2O stehen deshalb unter Umständen eine geringere Korrosionsbeständigkeit des Endproduktes sowie hohe Rohstoffkosten gegenüber.

MgO zeigt weder einen evidenten Einfluss auf die Faserziehtemperatur noch auf das ΔT der CMAS-Gläser. Es ist abzuwägen, ob ein Tausch gegen Alkalien wie Li_2O oder Na_2O positive technische und wirtschaftliche Effekte hat.

4.2 ZUSAMMENFASSUNG:

Das Ziel dieser Arbeit ist die Voruntersuchung zur Entwicklung eines neuen hochfesten Verstärkungsglases. Die Glaszusammensetzung muss für die Verwendung als Verstärkungsfaser folgenden Anforderungen genügen:

- 1) Sie enthält keinerlei volatile oder giftige Elemente.
- 2) Sie verfügt über eine möglichst hohe Korrosionsstabilität gegen Wasser.
- 3) Der E-Modul beträgt mindestens 85 GPa.
- 4) Im Interesse einer kostengünstigen Verarbeitung werden niedrige Liquidus- und Faserziehtemperaturen angestrebt.
- 5) Der Sicherheitsabstand zwischen T_3 und T_{Liq} muss mindestens 50 K betragen und sollte 80 K nicht überschreiten

Durch die Begrenzung der verwendeten Glasbestandteile auf MgO , CaO , SiO_2 und Al_2O_3 werden die Anforderungen 1 und 2 erfüllt.

Für hohe E-Moduli und Festigkeiten werden bisher vorwiegend Aluminiumsilicatgläser, wie die E- und S-Gläser verwendet [98]. Im Vergleich mit diesen kommerziell erhältlichen Verstärkungsglasfasern sind die E-Moduli der hier getesteten Gläser höher oder zumindest gleichwertig, wie die Tabelle 5 zeigt. Während die E-Gläser deutlich niedrigere Elastizitätsmoduli bis maximal 81 GPa aufweisen, liegen die E-Moduli der CAS-Reihe zwischen 84 und 87 GPa und die der CMAS-Serie zwischen 87 und 90 GPa.

Da E-Moduli von mindestens 85 GPa gefordert sind und die Messungenauigkeit der Methode mit 1,34 GPa recht hoch ist, müssen die CAS-Gläser als nicht tauglich eingestuft werden. Vor allem Schwankungen in der Gemengezusammensetzungen könnten den E-Modul unter das Mindestmaß senken.

Die E-Module der CMAS-Gläser entsprechen denen der hochfesten S-Glaszusammensetzungen mit etwa 88 GPa. Dieses Glassystem bietet sich folglich für die Verwendung als Verstärkungsfaser an.

Tabelle 5 Typische Glasfaserzusammensetzungen [ma%] und deren Eigenschaften.
Entnommen aus [21, 31] im Vergleich mit den untersuchten Versuchsreihen

Eigenschaften	Kommerzielle Glassorte				Getestete Glasbereiche	
	SiO₂	E-Glas	„E-Glas“ kein B/F	S-Glas	CAS	CMAS
E-Modul [GPa]	69-72	72-78	80-81	88	84-87	87-91
T_{Liq} [°C]	1670	1065-1077	ca. 1200	ca. 1500	1157-1214	1138-1192
T₃ [°C]	>2300	1160-1196	ca. 1260	ca. 1565	1263-1363	1238-1327
Δ T [°C]	630	ca. 100	~ 60	~ 65	56-196	65-162
Dichte [g/cm³]	2,15	2,58	2,62	2,46	2,60-2,67	2,63-2,70
Zugfestigkeit [GPa]	3,4	3,1-3,8	3,1-3,8	4,4-4,6		
Bestandteile [ma%]						
SiO₂	99,99	52-56	59-61	64-66	60,5-64	57,5-62
Al₂O₃		12-15	12-13	24-25	20-25	13-16
CaO		21-23	22-24	0-0,2	13-17	21-25
MgO		0-4	2,5-3,5	9,5-10		1,5-4
B₂O₃		4-6				
Na₂O + K₂O		0-1	0-2	0-0,2		
Li₂O						
TiO₂		0,2-0,5	0-1,5			
Fe₂O₃		0-0,4	0,2	0-0,1		
F		0,2-0,7	0-0,1			

Die Liquidustemperaturen beider Glas-Reihen liegen auf dem gleichen Niveau wie die der kommerziell erhältlichen „E-Gläser“ ohne toxische Elemente wie Bor und Fluor und sind fast 300 K geringer als die der hochfesten S-Gläser. Die CMAS-Gläser mit ihren den hochfesten S-Gläsern entsprechenden E-Moduli sind deshalb kostengünstiger herzustellen als letztere.

Die Faserziehtemperaturen der CAS-Gläser liegen nur wenig über den T₃ der umweltfreundlichen „E-Glas“- Zusammensetzungen. Manche T₃ der CMAS- Gläser entsprechen denen der E-Glasfasern. Die ΔT der meisten CMAS-Gläser überschreiten die optimalen 80 K. Da die Faserziehtemperatur jedoch durch Zusätze weiterer Metalloxide gesenkt werden kann, ist die Optimierung zu kostengünstigen und hochfesten CMAS-Glasvarianten möglich. Diese verbrauchen während der Herstellung nicht wesentlich mehr Energie als die „E-Gläser“ ohne Fluor und Bor. Ihre Elastizitätsmoduli reichen an die der S-Gläser heran.

Temperaturschwankungen während des Faserziehens können kritische Auswirkungen für kurze Glasschmelzen haben. Eine drastische Änderung der Viskosität kann die Folge sein, sodass sie plötzlich zu hoch oder zu niedrig für die Ausformung zur Faser ist [59, 108]. Wie in Abbildung 12, Seite 118 veranschaulicht, weisen beide Glasreihen den gleichen Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Fasern werden bei Viskositäten zwischen $10^{2,5}$ dPa*s und 10^3 dPa*s gezogen [21, 58]. Die zu diesen beiden Viskositäten gehörenden Temperaturen grenzen bei allen getesteten Gläsern einen Bereich von über 50 K ein.

Der Faserziehbereich des Glases 7 der CMAS-Reihe liegt, wie in Abbildung 12, Seite 118 dieser Arbeit gezeigt, zwischen 1238 und 1310 °C. So große Temperaturschwankungen (72 K) sind in der industriellen Produktion eher unwahrscheinlich. Daher sollten alle untersuchten Glasschmelzen auch unter industriellen Bedingungen ohne Prozessunterbrechungen durch Viskositätsschwankungen gut zu Fasern umgeformt werden können.

In der folgenden Tabelle sind die Auswirkungen der Oxide auf die untersuchten Eigenschaften dargestellt. Der von Askeland beschriebene proportionale Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und E-Modul bei Materialien trifft für die untersuchten Gläser nicht zu [48].

Zugaben von Erdalkalien wie **CaO** in das Glasgemenge senken die Viskosität aufgrund der niedrigeren Netzwerk-Konnektivität in Richtung günstigerer Verarbeitungstemperaturen, während die E-Moduli wie beabsichtigt steigen.

Tabelle 6 Zusammenfassung: Einfluss der Oxide auf die Eigenschaften:
+ angestrebter Effekt, - ungünstige Folge,

Eigenschaft	Auswirkung nach der Zugabe von					
	CaO		MgO		Al ₂ O ₃	
E-Modul	steigt	+	steigt	+	steigt bei Substitution von SiO ₂ in per-alkalischen Gläsern	+
T₃	sinkt	+	sinkt	+	sinkt bei Substitution von SiO ₂	+
Dichte	steigt	-	steigt	-	kein Einfluss auf CAS-Gläser	
					steigt in CMAS-Gläsern bei Substitution von SiO ₂	-

MgO beeinflusst die Kennwerte T₃ und E-Modul nur wenig. Der Umfang seines Einflusses lässt sich nicht genau bestimmen, da CaO diesen überlagert. Die von MgO ausgelöste Verbesserung der Eigenschaften T₃ und E-Modul ist auf seine Wirkung als NWW zurückzuführen.

Weiterhin haben die CMAS-Gläser niedrigere Liquidustemperaturen als die CAS-Gläser. Eine niedrigere T_{Liq} ist deshalb von Vorteil, weil sich die dadurch T₃ mittels Alkalienzusätzen weiter

anpassen lässt. So können unter Einhaltung von ΔT die Verarbeitungstemperaturen optimiert werden. Die Tabelle zeigt, dass sich die Zugabe von Erdalkalien - vor allem CaO - vorteilhaft auf die Eigenschaften E-Modul und T_3 von Verstärkungsfasergläsern auswirkt. Im Umkehrschluss eignen sich alle Gläser mit geringem CaO-Gehalt aufgrund der niedrigen E-Moduli und hohen T_3 nicht. Sie werden nicht weiter betrachtet.

Al_2O_3 hat bei den CAS-Gläsern im Gegensatz zu den CMAS-Gläsern keine sichtbaren Auswirkungen auf den Elastizitätsmodul, es wirkt trotzdem positiv, wenn Erdalkalien vorliegen. Der Ersatz von SiO_2 durch Al_2O_3 erhöht den E-Modul und senkt T_3 . Durch den Einbau in das Glasnetzwerk in tetraedrischer Form und der Verdichtung durch die ladungsausgleichenden Erdalkalien bewirkt es eine Erhöhung der Packungsdichte, welche wiederum den Widerstand gegen Verformung erhöht [72, 92]. Insofern ist auch die Zugabe von Al_2O_3 durchaus nützlich.

Nach [100] sind vor allem dann hohe Elastizitätsmodule realisierbar, wenn eine hohe chemische Unordnung trotz eines starken Glasnetzwerkes erreicht werden kann. Er schlägt vor, netzwerk wandelnde Ionen wie Ca mit Mg oder Ti mit Zr zu kombinieren. Dies erfordert allerdings den Einbau mehrerer Netzbildner. CMAS-Gläser genügen diesen beiden Anforderungen an gute Zusammensetzungen bereits.

4.2.1 AUSWAHL DES GLASSYSTEMS

Da eine niedrige Liquidustemperatur gewöhnlich auch zu hohen Viskositäten und hohen kinetischen Kristallisationsbarrieren führt, sind die besten glasbildenden Zusammensetzungen nahe eutektischen Zusammensetzungen zu finden [78, 79].

Schon durch Zusammensetzungsänderungen von weniger als 1 mol% treten im untersuchten eutektischen Bereich des CAS-Systems starke Schwankungen der Liquidustemperaturen von bis zu 30 K auf. Diese sind aber nicht kritisch, weil die hohe - in dieser Zone nicht so stark variierende - Faserziehtemperatur einen ausreichenden Abstand zwischen der Zieh- und Liquidustemperatur gewährleistet.

Kristallisation als Folge von T_{Liq} -Veränderungen in der beschriebenen Höhe, verursacht durch Gemengeschwankungen, schränkt allerdings die Möglichkeiten der Optimierung der T_3 bzw. ΔT durch Alkalien ein. Diese Abweichungen treten vor allem in der Nähe des Eutektikums auf. Die Wahl eines Bereiches neben dem Eutektikum, wie es bei den CMAS-Gläsern praktiziert

wird, liegt nahe. Dort variieren die Liquidustemperaturen nicht so stark. Stabile Prozesse können durch ausreichend hohe ΔT und wenig Variation bei T_{Liq} gewährleistet werden.

Zusammenfassend ist einzuschätzen, daß sich die CMAS-Gläser besser zur Umsetzung der Vorgaben eignen als die CAS-Gläser. Ihre E-Moduli sind höher und die Liquidus- und Faserziehtemperaturen niedriger als die der CAS-Gläser. Nur die Dichte ist rund $0,03 \text{ g/cm}^3$ höher. Dieser Aspekt kann aber vernachlässigt werden, da die Dichteerhöhung indirekt mitverantwortlich für die E-Modulsteigerung der Glaszusammensetzungen ist.

Nur bei den CMAS-Gläsern mit hohen CaO-Anteilen kann ein guter Kompromiss mit möglichst hohen E-Moduli und tiefen Temperaturen erzielt werden. Folgende Glaszusammensetzungen erfüllen die vorgegebenen Anforderungen an das gesuchte Glassystem an hochfeste Verstärkungsgläser: 6, 18, 19, 23 und 28. Ihre Zusammensetzungen und Kennwerte sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Alle 5 Gläser haben einen Elastizitätsmodul, welcher höher als 88 GPa ist. Glas 18 und 19 weisen zusätzlich zum hohen E-Modul die niedrigsten Faserziehtemperaturen auf. Die Gläser liegen allerdings am Rand des untersuchten Zusammensetzungsbereiches. Die Auswirkungen von plötzlichen Temperatur- und Mengeänderungen auf die Glaseigenschaften können nicht in allen Richtungen eingeschätzt werden.

Tabelle 7 Ausgewählte Glaszusammensetzungen für die Anwendung als Verstärkungsglasfaser

Bestandteile [mol%]	Glas 18	Glas 19	Glas 6	Glas 23	Glas 28
SiO₂	58,6	59,8	60,2	60,9	61,4
Al₂O₃	7,9	8,0	8,3	9,2	8,7
CaO	27,4	27,5	26,7	25,9	25,8
MgO	6,1	4,7	4,8	4,0	4,1
Eigenschaften					
E-Modul [GPa]	88,9	89,2	90,4	88,9	88,4
Faserziehtemperatur T_3 [°C]	1241	1237	1254	1280	1271
Liquidustemperatur T_{Liq} [°C]	1176	1164	1170	1153	1142
$\Delta T = T_3 - T_{\text{Liq}}$ [K]	65	73	84	127	129

Das Glas 6 mit dem höchsten gemessenen E-Modul hat eine niedrige Liquidustemperatur und auch eine günstige Faserziehtemperatur. Es wurden jedoch keine Gläser analysiert, deren Einzelbestandteile weniger als 1 mol% von den entsprechenden Oxiden des Glases 6 abweichen. Auch hier sind die Auswirkungen von Prozessschwankungen noch nicht absehbar.

Die entsprechenden Untersuchungen können aber mit relativ geringem Aufwand realisiert werden.

Auf der Basis der vorliegenden Daten und ohne weitere Untersuchungen sind Gläser mit Zusammensetzungen wie Glas 23 und 28 (siehe Abbildung 5, Publikation 5, Seite 98) ein guter Ausgangspunkt für die weiterführende Entwicklung einer hochfesten Glasfaserzusammensetzung. Die Liquidustemperaturen und die Faserziehtemperaturen variieren nur um jeweils 10 K und die ΔT betragen über 100 K. Absolute Prozesssicherheit ist mit diesen Parametern garantiert.

Auch die Optimierung des ΔT durch Zugabe von (einwertigen) Alkalien ist in geringem Umfang möglich. Die Optimierung der Prozessparameter mittels Alkalien hat unter Umständen Qualitätseinbußen wie eine geringere Korrosionsbeständigkeit und niedrigere Belastbarkeit des Endproduktes zur Folge.

4.3 VERGLEICH VON LIQUIDUSTEMPERATUREN VON CMAS-GLÄSERN:

Um ΔT und damit die Prozesssicherheit des potentiellen Faserglases möglichst genau zu bestimmen, muss die Methode zur Ermittlung der Liquidustemperatur genaue Ergebnisse mit geringer Streuung bzw. Fehlerquote liefern. Üblicherweise wird diese Temperatur nach ASTM-Standard C829-81 mithilfe eines Gradientenofen ermittelt.

Tabelle 8 enthält die mittels Gradientenöfen in zwei Laboratorien bestimmten Liquidustemperaturen der siebzehn CMAS-Gläser aus der Publikation 6, Tabelle 1, Seite 103.

***Tabelle 8 Bestimmung der Liquidustemperaturen von 17 CMAS-Gläsern
(siehe Publikation 6) mittels Gradientenofen***

	Labor 1 T in °C	Labor 2 T in °C	Differenz in K		Labor 1 T in °C	Labor 2 T in °C	Differenz in K
1	1225	1224	1	10	1245	1187	58
2	1230	1219	11	11	1221	1202	19
3	1230	1221	9	12	1225	1204	21
4	1252	1237	15	13	1224	1213	11
5	1255	1225	30	14	1230	1207	23
6	1235	1218	17	15	1240	1241	-1
7	1230	1222	8	16	1238	1233	5
8	1208	1195	13	17	1202	1208	-6
9	1230	1228	2				

Publikation 6, behandelt ab Seite 103 eine alternative Methode zur Bestimmung der Liquidustemperatur mithilfe der Differenz-Thermoanalyse (DTA). Es wird davon ausgegangen, dass sich Kristalle oberhalb T_{Liq} auflösen [64, 66, 110, 111]. Demgemäß sollte es möglich sein, die Endtemperatur (Offset) des endothermen Aufschmelzvorganges von Kristallen in der DTA-Kurve mit der Liquidustemperatur gleichsetzen zu können.

Da normalerweise Gläser mit geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten als Verstärkergläser bevorzugt verwendet werden, ist die DTA als dynamische Methode zur Bestimmung der Vitrifikation unbehandelter, kristallfreier Gläser ungeeignet. Die gängigen Heizraten zwischen 5 und 10 K/min verhindern die Kristallbildung während des Aufheizens der Proben. Folglich wird kein Schmelzpeak gefunden.

Die Gläser der Publikation 6 wurden deshalb vor der DTA-Messung durch Wärmebehandlung kristallisiert, anschließend zu Pulver gemahlen und in der DTA mit einer Heizrate von nur 2 K/min über den Schmelzpunkt hinaus aufgeheizt.

Bei schnellen Aufheizraten kann eine Messwertverschiebung („Shift“) auftreten, die durch Differenzen zwischen der tatsächlichen Objekttemperatur und der gemessenen Temperatur verursacht werden [112]. Bei der DTA zeichnet das Thermoelement die Temperatur des Tiegels bzw. der Umgebung auf und nimmt nur indirekt die Proben temperatur ab.

Erst nachdem die Reaktionstemperatur im Großteil einer Probe erreicht ist, wird genügend Energie freigesetzt bzw. aufgenommen, sodass eine exotherme bzw. endotherme Reaktion in der Probe vom Thermoelement aufgezeichnet werden kann [112]. Die Ofentemperatur der DTA steigt während der Zeit bis zum erforderlichen Durchwärmen und Reaktionsbeginn stetig an. Daraus resultieren bei den gängigen Heizraten höhere Messwerte der Reaktionstemperatur. Da aber die Liquidustemperatur den Gleichgewichtszustand zwischen Schmelze und Kristallen beschreibt, ist sie dadurch deshalb mit der dynamischen DTA-Methode eigentlich nur eingeschränkt bestimmbar. Der Gleichgewichtszustand kann aber über Extrapolieren der Messwerte mit verschiedenen Heizraten auf 0 K/min simuliert werden.

Aus Abbildung 15 über DTA-Messungen mit verschiedenen Heizraten an mehreren Glaszusammensetzungen geht hervor, dass der Fehler der Auswertemethode der DTA mit ± 5 K bei Verwendung der niedrigen Heizgeschwindigkeit von 2 K/min größer ist als die Messwertverschiebung durch Extrapolieren auf eine Heizgeschwindigkeit von 0 K/min.

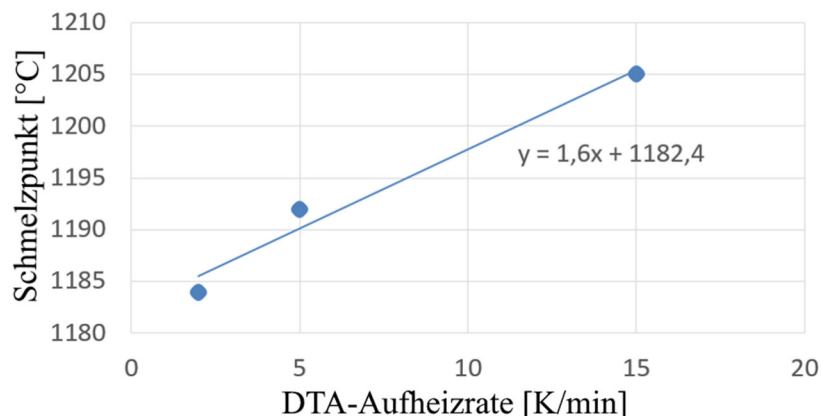


Abbildung 15 Schmelztemperaturen einer Glasprobe in Abhängigkeit von der Aufheizrate

Die Auswertung der Messung mit der Heizrate von 2 K/min mittels Tangentenmethode ergibt einen Schmelz-Offset von $1184^{\circ}\text{C} \pm 3 \text{ K}$, die Extrapolation der Messergebnisse dagegen einen Schmelzpunkt von $1182^{\circ}\text{C} \pm 3 \text{ K}$.

Das Resultat der Extrapolation liegt innerhalb der Standardabweichung der Tangentenmethode. Statistisch betrachtet stimmen die Werte überein. Daher sind die Schmelzpunkte bei Heizraten von 2 K/min mit den auf 0 K/min extrapolierten Werten gleichsetzbar. Auf zeitaufwändige Extrapolationen mit drei verschiedenen Heizraten je Probe wurde deshalb verzichtet.

Der Beginn der Schmelzreaktion kann von allem möglichen abhängen. So spielen die Form, Lage und die Probengröße eine entscheidende Rolle. Auftretende Sintervorgänge können sich mit der beginnenden Schmelzreaktion überlagern, welche dann nicht mehr eindeutig voneinander trennbar sind. Bei Pulvern wird dies fast immer stattfinden. Allerdings zeigen feste Probenkörper einen größeren Shift. In einem Test wurden zwei mal 30 mg und einmal 130 mg unbehandeltes Material des Glases 3 in die Platintiegelchen eingefüllt und anschließend getempert. Es zeigte sich in den DTA-Messungen, dass der Offset des Glases 3 sich um mindestens 30 K zu höheren Temperaturen verschob (siehe Tabelle 9), wenn statt den gepulverten die kompakt gesinterten Proben wiederaufgeschmolzen worden.

Tabelle 9 Offset-Verschiebung bei Messung von Kompaktproben

Probeneinwaage	30 mg	30 mg	130 mg
Offset [°C]	1254	1265	1276

Die Messung mit Pulver zeigt ein klares Schmelzende bei 1226°C . Bei den Kompaktproben ist eine Peak-Verbreiterung zu verzeichnen, zusätzlich verzerren sich durch die Abschwächung des Anstieges auch die Offsets. Der Fehler der Tangentenmethode wird größer, wenn kein scharfer Peak ersichtlich ist. Dies kann auch die relativ große Abweichung von 11 K zwischen

den beiden Proben mit 30 mg Einwaage erklären. Die Messung mit Kompaktproben ist daher nicht reproduzierbar. Eine größere Einwaage „verlängert“ diesen Vorgang noch einmal um weitere 10 K.

Es ist unerwartet, dass der Offset der gepulverten Proben bei niedrigeren Temperaturen auftritt als bei den kompakten Glaskeramiken. Die Wärmeleitung ist in einem Festkörper eigentlich höher als im Pulver. Es kann vermutet werden, dass die auftretenden Sintervorgänge aber einen Einfluss darauf nehmen. Die Grenzflächendiffusion oder die Verdampfungskondensation an den Partikeloberflächen könnte zum Beispiel erste Schmelzeffekte herbeiführen. Die Sinterreaktionen treten auf, weil jeder Festkörper das Bestreben hat, seine innere Energie zu senken. Der Pulverkörper des Ausgangsstoffes weist eine stark vergrößerte spezifische Oberfläche auf. Sie liegt in der Form von Grenzflächen zu Poren und Kontaktflächen zu anderen Teilchen vor. Außerdem liegen höhere innere Spannungen und im Falle kristalliner Materialien wie hier höhere Gitterdefektdichten vor.

Die treibende Kraft des Sintervorganges ist das Bestreben des Systems, die überschüssige Oberflächen- und Grenzflächenenergie durch Kornwachstum und Porenschrumpfung zu reduzieren. Über Materialtransportvorgänge strebt der Stoff einem Zustand zu, der durch einen möglichst dichten, porenfreien und im Gitter wenig gestörten, aber im allgemeinen vielkristallinen Stoff gekennzeichnet ist. Vor allem bei feinkörnigen Pulvern sind wegen der stark gekrümmten Oberfläche der Partikel die Diffusionseffekte größer [113]. Durch die Verringerung der spezifischen Oberfläche der Pulverprobe wird Energie freigesetzt. Dadurch könnte insgesamt der Schmelzvorgang in der gesamten Pulverprobe vorangetrieben werden und die Messwertverschiebung aufgrund langsamerer Durchwärmung überlagern.

Auch der Einfluss der Pulvergrößenmenge bei der DTA-Messung muss mit einbezogen werden. Es zeigte sich in Messungen mit unterschiedlichen Korngrößen der gleichen Glaskeramik, dass eine leichte Messwertverschiebung auftritt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass sich die Offset-Temperaturen mit steigender Korngröße erhöhen. Der Offset der Probe mit Korngrößen zwischen 250 – 350 μm ist im Vergleich zu den Pulverproben mit 0-71 μm 10 K höher verschoben. Dies lässt sich ebenfalls auf die Messwertverschiebung aufgrund des langsameren Schmelzens zurückführen. Sie tritt nur nicht in so starkem Maß auf, wie bei den Kompaktgrößen, da die gleichmäßige Sintervorgänge bei feinkörnigen Pulver mit höherer spezifischer Oberfläche schneller ablaufen können als bei den kompakten Glasproben.

Die Streuung aufgrund der unterschiedlichen Korngröße ist wesentlich geringer als die

Messwertverschiebung bei den Kompaktproben. Die Ergebnisse sind hier innerhalb der Fehlergrenzen von ± 3 K reproduzierbar.

Tabelle 10 Einfluss der Korngröße des Pulvers auf den Offset

Probengröße	0-71 μm	71-250 μm	250-350 μm
Offset [$^{\circ}\text{C}$] 1. Messung	1233	1235	1240
Offset [$^{\circ}\text{C}$] 2. Messung	1231	1238	

Da die Offsets von Pulverproben sich nicht so stark voneinander unterscheiden, ist von der Messung von Kompaktproben abgesehen worden. Der Einfluss der Sinterreaktionen bei Pulverproben begrenzt sich auf den Onset, welcher für die Auswertung nicht wichtig ist. Eine Verdichtung der Pulver fand nicht statt, hätte aber die Sinterreaktionen eventuell verringern können.

Die Herstellung von Glasprodukten ist fast immer ein Top-to-Bottom-Prozess. Die Glasschmelze wird nach dem Läutern bei tieferen Temperaturen umgeformt und dann wiederum abgekühlt. Für die Ermittlung der Liquidustemperatur ist an sich nur die Primärphase von Bedeutung, welche sich beim Abkühlen ab der Liquidustemperatur als erste Kristallphase bildet. Und es ist von Interesse, bei welcher Temperatur sich diese wieder auflösen kann.

Aus diesem Grund soll auch möglichst nur die Primärphase bei der Vorkristallisation entstehen. Eine Kristallisationstemperatur nahe an der erwarteten Liquidustemperatur ist daher vorteilhafter, um die Kristallisation anderer Phasen auszuschließen, bzw. zu behindern.

Bei niedriger Wärmebehandlungstemperatur kann es passieren, dass die Primärphase nicht auskristallisiert. Entweder ist deren Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu gering oder andere Kristallphasen mit höheren Wachstumsgeschwindigkeiten bilden sich schneller aus. Das Wachstum der Primärphase wird dann behindert. Die Folge wären verfälschte Schmelzpeaks, wie an Glas 8 und HiPerTex™ im Folgenden demonstriert wird.

Bei diesen beiden Gläsern führen verschiedene Kristallisationstemperaturen zu abweichenden Schmelztemperaturen (Offsets) bei der Differenz-Thermoanalyse. In Tabelle 11 stehen die ermittelten Schmelztemperaturen in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur.

Für Glas 8 wurde eine Schmelztemperatur von $1248\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ K}$ nach der Wärmebehandlung bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Nach 20 Stunden Tempern oberhalb von $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pegelte sich der Messwert bei rund $1226\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ K}$ ein.

***Tabelle 11 Schmelztemperaturen von Testgläsern nach Wärmebehandlung
mit unterschiedlichen Temperaturen***

Testglas	Art der Temperaturvorbehandlung	DTA- Schmelztemperatur [°C]
Glas 8	1000 °C für 24 h	1248
	1100 °C für 24 h	1219
	1150 °C für 24 h	1225
	1200 °C für 24 h	1226
	1220 °C für 24 h	1227
HiperTex™	1000 °C für 24 h	1228
	1150 °C für 24 h	1234
	1200 °C für 24 h	1241

Ein ähnliches Resultat trat auch mit dem Kalibrier Glas HiperTex™ (in Publikation 6) auf. Je höher die Kristallisationstemperatur ist, desto mehr gleicht die in der DTA gemessene Schmelztemperatur der Liquidustemperatur des Gradientenofens von 1243 °C (vergleiche Publikation 6).

Dabei zeichnet sich ab, dass die niedrigen Kristallisationstemperaturen bei diesen beiden Testgläsern verschiedene Effekte erzeugen. Während Glas 8 nach dem Tempern bei 1000 °C eine um 23 K höhere Liquidustemperatur aufweist als nach einer Wärmebehandlung von 1200 °C, verursachen die unterschiedlichen Wärmebehandlungen bei HiPerTex™ einen gegenläufigen Trend.

Wahrscheinlich wird bei HiPerTex™ die Bildung der Primärphase so stark unterdrückt, dass sie sich nicht ausbilden kann. Beim Aufheizen der HiPerTex™ - Glaskeramik erscheint nur eine Schmelzreaktion mit einem niedrigeren Offset von 1228 °C. Dies weist auf eine andere Kristallphase hin.

Beim Aufschmelzen der Kristalle des Glases 8 scheint die Kinetik eine Rolle zu spielen. Die Kristallphase der entstandenen Glaskeramik verursacht mit 1248 °C eine wesentlich höhere Liquidustemperatur als die der Primärphase mit 1227 °C. Dies deutet daraufhin, dass die Schmelzreaktion dieser, bei niedrigeren Temperaturen erzeugten, Phase sehr viel Zeit benötigt, denn sonst würden alle Proben dieses Glases diesen hohen Off-Set zeigen.

Eine weitere Feststellung im Rahmen dieser Untersuchung, die DTA als alternative Methode zur Bestimmung der Liquidustemperatur zu verwenden, bezieht sich auf die Höhe der Wärmebehandlungstemperatur, bei welcher die Gläser vor der Messung getempert werden. Abbildung 16 zeigt, dass der Schmelzpeak der Gläser 8 mit steigender

Kristallisationstemperatur immer schärfer und damit leichter auswertbar wird. Dies ist auch in Publikation 6 in Abbildung 1 ausgeführt. Der schärfere Peak weist auf eine schnellere Schmelzreaktion hin. Dies könnte damit erklärt werden, dass höhere Kristallisationstemperaturen weiter vom Maximum des Kristallwachstums entfernt sind. Dadurch bilden sich einerseits weniger Kristalle aus, die andererseits auch nicht so groß werden und dementsprechend schneller wieder aufschmelzen.

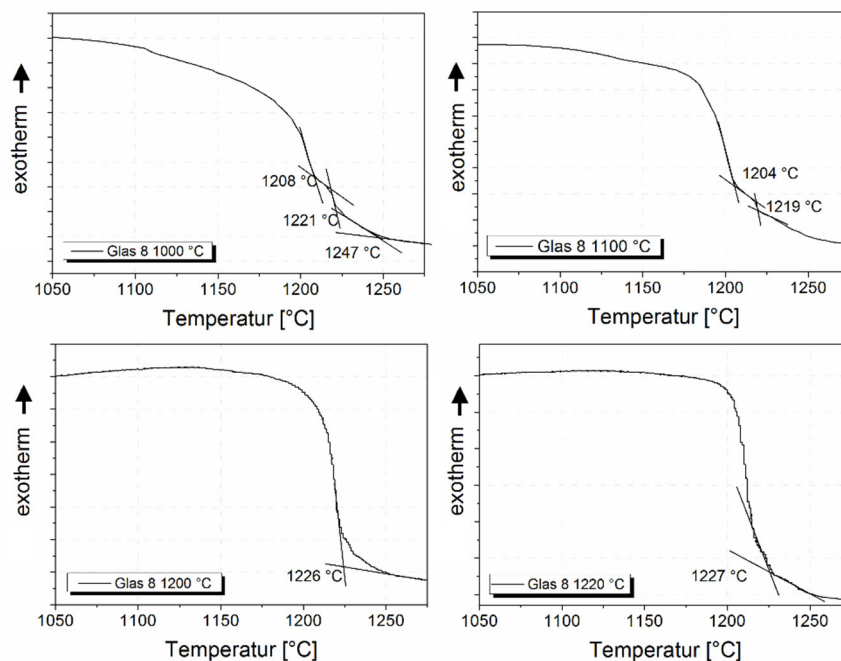


Abbildung 16 DTA-Kurven von Glas 8 - bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen getempert

Bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen finden mehrere Reaktionen während des Aufschmelzens statt, wie an den auftretenden Schultern in den DTA-Kurven der Abbildung 16 erkennbar ist: Nach dem Tempern bei 1000 °C sind 2 Schultern in der DTA-Kurve erkennbar, 3 Reaktionen finden statt. Dies korreliert mit der XRD-Messung, in welcher drei kristalline Phasen nachgewiesen werden konnten. Eine der beiden Schultern ist nach 20 Stunden bei 1100 °C immer noch vorhanden. Bei höheren Kristallisationstemperaturen sinkt die Zahl der Kristallphasen. Nach der Temperaturbehandlung bei 1200 °C, knapp unterhalb T_{Liq} , ist nur noch eine Schmelzreaktion für Glas 8 erkennbar. Auch das kann den steileren Schmelzpeak erklären, denn bei höheren Kristallisationstemperaturen werden offenbar weniger verschiedene Kristallphasen ausgebildet.

Dies korreliert auch mit den Daten aus Tabelle 11. Aufgrund der verschiedenen auftretenden Kristallphasen abhängig von Kristallisationstemperatur, variieren auch die Liquidustemperaturen.

Allerdings gibt die Anzahl der Schultern in der DTA-Kurve keine exakte Aussage über die Anzahl der Kristallphasen. Falls sich zwei Reaktionen überlagern, würde trotzdem nur ein Peak erscheinen. Insofern kann das Fazit gezogen werden, dass zwar mindestens eine Phase mehr vorhanden sein muss, als Schultern im Schmelzpeak auftreten. Aber es können auch mehr sein.

Die größte Schwäche des Gradientenofens ist trotz des ASTM-Standards die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, wie Tabelle 8 beweist. Die Erfahrung des Anwenders und dahingehend die Interpretation der Ergebnisse spielen eine große Rolle bei der großen Streuung dieser Methode. Dass die DTA-Messungen reproduzierbar sind, zeigen die Ergebnisse der Wiederholungstests in Tabelle 12. Im Gegensatz zu der Bestimmung mittels Gradientenofen ist die DTA personenunabhängig.

Zwei aus einem Glasblock entnommene Proben wurden separat, wie in Publikation 6 auf Seite 104 beschrieben, vorkristallisiert, nochmals geteilt und mittels DTA untersucht.

Tabelle 12 Reproduzierbarkeit der DTA-Methode

	Schmelzpunkt Messung 1	Schmelzpunkt Messung 2
Kristallisation Probe 1	1235 °C	1238 °C
Kristallisation Probe 2	1238 °C	1241 °C

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind bei Berücksichtigung des systematischen Fehlers der Tangentenmethode von ± 5 K identisch.

Die DTA-Ergebnisse entsprechen überwiegend einem der Resultate der beiden Gradientenofentests.

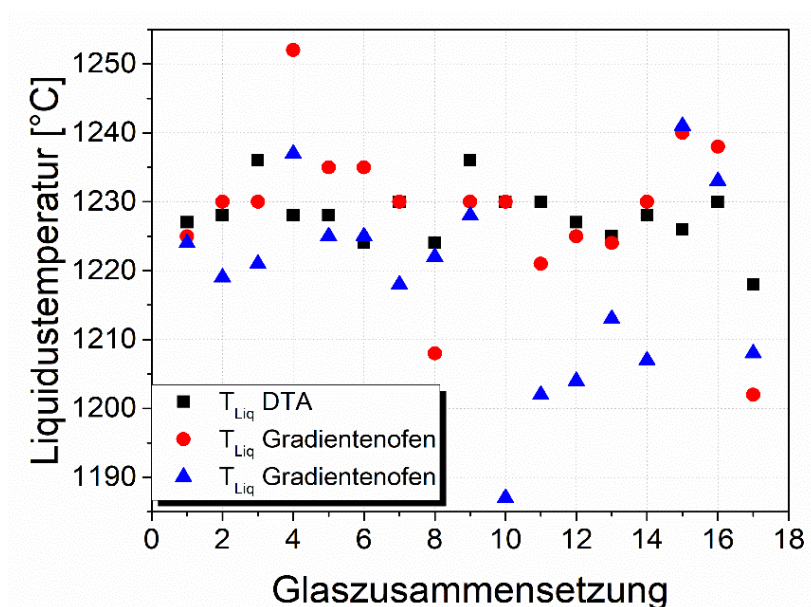
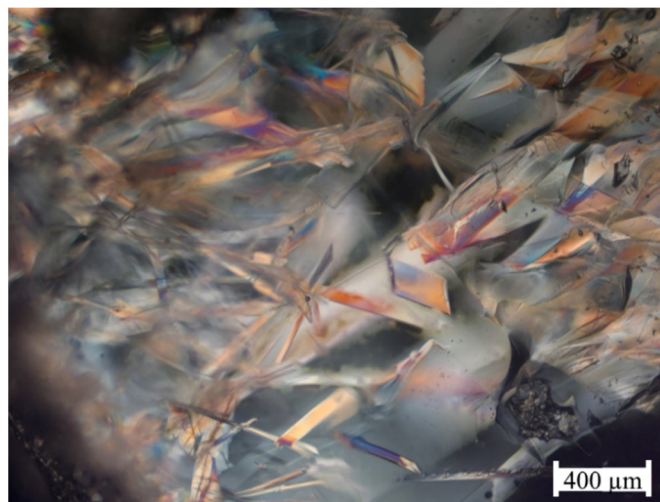


Abbildung 17 Liquidustemperaturen mittels Gradientenofen und DTA im Vergleich

Abbildung 17 zeigt, dass sich die DTA-Offsets der Glasproben, welche als Äquivalent für die Liquidustemperatur ausgewählt wurden (Erklärung in Publikation 6, Seite 104), relativ gut mit den Messdaten des Gradientenofens vergleichen lassen. Wenn die DTA-Ergebnisse von denen der Gradientenöfen abweichen, variieren letztere ebenfalls stark untereinander. Es ist zu klären, welche Methode die besten Ergebnisse bringt.

Für den Nachweis der Verlässlichkeit der DTA-Methode wurde Glas 8 ausgewählt und 20 Stunden bei 1220 °C bzw. 1250 °C getempert. In der Lichtmikroskopaufnahme der Abbildung 18 sind eindeutig Kristalle in der bei 1220 °C getemperten Glaskeramik zu erkennen. Dies widerlegt die Ergebnisse der Gradientenöfen, da oberhalb ihrer gemessenen Liquidustemperaturen von 1195° bzw. 1208 °C keine Kristalle vorliegen sollten.



***Abbildung 18 Lichtmikroskopaufnahme mit gekreuzten
Polarisationsfiltern von Glasprobe 8 nach 20 h bei 1220 °C***

In der Probe, welche 20 h bei 1250 °C behandelt wurde, konnten auch mittels XRD keine Kristalle im Glas nachgewiesen werden.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die exakte Liquidustemperatur zwischen 1220 °C und 1250°C zu finden ist und die Ergebnisse der Gradientenöfen (zumindest) bei diesem Glas angezweifelt werden müssen. Der DTA-Wert entspricht mit 1224 °C eher der Realität.

Im Vergleich zum Gradientenofen ist die DTA – zumindest bei diesem untersuchten Glassystem – eine gleichwertige Methode zur Bestimmung der Liquidustemperatur. Die Messergebnisse sind, unabhängig von der Erfahrung des Bedieners, leicht zu bewerten. Während die Miss-Interpretation einer Luftblase oder einer Verunreinigung als Kristall im

Lichtmikroskop durchaus vorkommt oder manche Kristalle einfach nicht gefunden werden, lässt sich ein Schmelzpeak eindeutig ausmessen.

Zwar ist die DTA infolge der zuvor erforderlichen Wärmebehandlung fast genauso zeitaufwändig wie die Ermittlung der Liquidustemperatur mittels Gradientenofen; jedoch können mehrere Proben bzw. verschiedene Gläser gleichzeitig vorbereitet werden.

Selbst nach einer im Blindversuch zu gering gewählten Kristallisationstemperatur ist eine erste Annäherung an den wahren T_{Liq} -Wert möglich. Wird beim Gradientenofen ein falscher Temperaturbereich gewählt, ist die Messung vollständig zu wiederholen.

Aufgrund der verschiedenen möglichen Prozessschwankungen kann während der Massenproduktion nicht davon ausgegangen werden, dass sich in der Schmelze ausschließlich die Primärphase ausbildet. Deshalb ist es günstig, auch die Schmelztemperaturen der Phasen zu kennen, deren Kristalle sich erst bei wesentlich höheren Temperaturen auflösen.

Ein weiterer Vorteil der Messmethode mittels DTA ist der geringe Materialverbrauch.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass diese Methode sich als zukunftsweisend herausstellen kann. Diese Art der Bestimmung ist wesentlich objektiver, da menschliche Fehler bei der Handhabung und Interpretation der Ergebnisse durch die computergestützte Auswertung minimiert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Stickel, J. M.; Nagarajan, M.: *Glass Fiber Reinforced Composites: From Formulation to Application*. Int. J. Appl. Glass Sci.; 3 (2012): 122-136.
2. Callister, W. D.: *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Wiley, New York, 2002.
3. AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V.: *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*. 4. Auflage, Springer-Verlag, Vieweg, 2014.
4. Hansen, J.: *Faserverbundwerkstoffe Band 2*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1985.
5. Neitzel M.; Mitschang P.; Breuer U.: *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*, 2., aktualisierte und erweiterte Auflage. Carl Hanser Verlag, München, 2014.
6. Kinsella, M.; Murray, D.; Crane, D.; Mancinelli, J.; Kranjc, M.: *Mechanical properties of polymeric composites reinforced with high strength glass fibers*. International SAMPE Technical Conference; 33 (2001): 1644-1657.
7. Zorn, H.: *Alkaliresistente Glasfasern – von der Herstellung bis zur Anwendung*. Curbach, M. (Ed.): *Textile Reinforced Structures. Proceedings of the 2nd Colloquium on Textile Reinforced Structures (CTRS2)*, Dresden 29.01.10 (2003).
8. Vogel, W.: *Glass Chemistry*. 2nd Edn., Springer, Berlin, 1994.
9. Lund, M.; Yue, Y.: *Tensile Strength of Glass Fibers*. Videnbasen for Aalborg Universitet VBN, Aalborg Universitet Aalborg University, Det Teknisk-Naturvidenskabelige Fakultet, The Faculty of Engineering and Science, 2010.
10. Flemming, M.; Roth, S.: *Faserverbundbauweisen Eigenschaften: mechanische, konstruktive, thermische, elektrische, ökologische, wirtschaftliche Aspekte*. Springer, Berlin, 1995.
11. Vasiliev, V.; Morozov, E. V.: *Advanced mechanics of composite materials and structural elements*. 3. Auflage, Elsevier, Newnes, 2013.
12. Korwin-Edson, M. L.; Hofmann, D. A.; McGinnis, P. B.: *Strength of high performance glass reinforcement fiber*. Int. J. Appl. Glass Sci.; 3 (2012): 107-121.
13. Kurkjian, C. R.; Gupta, P. K.; Brow, R. K.: *The strength of silicate glasses: What do we know, what do we need to know?* Int. J. Appl. Glass Sci.; 1 (2010): 27-37.
14. Paul, A.: *Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach*. J. Mater. Sci.; 12.11 (1977): 2246-2268.
15. Teschner, R.: *Glasfasern*. Springer Vieweg, Heidelberg, Dordrecht, London New York, 2013.
16. Griffith, A.A.: *The phenomena of rupture and flow in solids*. Trans. Roy. Society A; 221 (1920): 163 – 198.
17. Otto, W. H.: *Relationship of tensile strength of glass fibers to diameter*. J. Am. Ceram. Soc.; 38 (1955): 122-125.
18. Gupta, P. K.; Kurkjian, C. R.: *Intrinsic failure and non-linear elastic behavior of glasses*. J. Non-Cryst. Solids; 351.27 (2005): 2324-2328.
19. Bartenev, G. M.: *The structure and strength of glass fibers*. J. Non-Cryst. Solids; 1.1 (1968): 69-90.
20. Zwicky, F.: *On imperfections of crystals*. Proc. Nat. Acad. Sci.; 15 (1929): 253-259.
21. Wallenberger, F. T.; Bingham, P. A.: *Fiberglass and Glass Technology, energy friendly compositions and applications*. Springer, New York, 2010.
22. Bartenev, G. M.; Sanditov, D. S.: *The strength and some mechanical and thermal characteristics of high-strength glasses*. J. Non-Cryst. Solids; 48.2-3 (1982): 405-421.
23. Tomozawa, M.: *Fracture of glasses*. Annual Review of Materials Science, 26.1 (1996): 43-74.
24. Jebesen-Marwedel, H.; Brückner, R.: *Glastechnische Fabrikationsfehler. Glastechnische Fabrikationsfehler: "Pathologische" Ausnahmezustände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; Eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis*, Springer, Berlin Heidelberg, 2011.

25. Loewenstein, K. L.: *The manufacturing technology of continuous glass fibers*. 6. Auflage, Elsevier, Amsterdam; New York, 1993.
26. Slayter, G.: *Two Phase Materials*; Scientific American; 206 (1962): 124-134.
27. Jen, J. S.; Kalinowski, M. R.: *An ESCA study of the bridging to non-bridging oxygen ratio in sodium silicate glass and the correlations to glass density and refractive index*. J. Non-Cryst. Solids; 38 (1980): 21-26.
28. El-Moneim, A. A.; Alenezy, M. D.: *Structural and acoustic properties of lead silicate glasses doped with alkali and alkaline earth oxides*. Eur. J. Glass Sci. Technol. B: 54.5 (2013): 232-237.
29. Mohajerani, A.; Martin, V.; Boyd, D.; Zwanziger, J. W.: *On the mechanical properties of lead borate glass*. J. Non-Cryst. Solids; 381 (2013): 29-34.
30. DIN 1259-1, *Glas - Teil 1: Begriffe für Glasarten und Glasgruppen*. Ausgabe: 2001-09.
31. Wallenberger, F. T.; Watson, J. C.; Li, H.: *Glass fibers*. Materials Park, OH: ASM International; (2001): 27-34.
32. Kinsella, M.; Murray, D.; Crane, D.; Mancinelli, J.; Kranjc, M.: *Mechanical properties of polymeric composites reinforced with high strength glass fibers*. International SAMPE Technical Conference; 33 (2001): 1644-1657.
33. Scholze, H.: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, 1988.
34. Schula, S.: *Charakterisierung der Kratzanfälligkeit von Gläsern im Bauwesen*, Dissertationsschrift, Technische Universität Darmstadt, 2015.
35. Schweitzer, P. A.: *Corrosion Engineering Handbook*, 3. Auflage. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1996.
36. Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R.: *Keramik*. Springer, Heidelberg, 2007.
37. Beneke, H.: *Lexikon der Korrosion und des Korrosionsschutzes*. 2. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen, 2000.
38. Veit, U.: *Ziehen hydrolytisch stabiler Glasfasern*, Diplom-Arbeit, Universität Jena, 2009.
39. ISO, DIN. 719: *Wasserbeständigkeit von Glasgriß bei 98 C*. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1989.
40. Fluegel, A.: *Global Model for Calculating Room Temperature Glass Density from the Composition*. J. Am. Ceram. Soc.; 90.8 (2007): 2622-2625.
41. Toyoda, S.; Fujino, S.; Morinaga, K.: *Density, viscosity and surface tension of 50RO–50P₂O₅ (R: Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn) glass melts*. J. Non-Cryst. Solids; 321.3 (2003): 169-174.
42. Inaba, S.; Fujino, S.; Morinaga, K.: *Young's modulus and compositional parameters of oxide glasses*, J. Am. Ceram. Soc.; 82.12 (1999): 3501–3507.
43. Inaba, S.; Fujino, S.: *Empirical equation for calculating the density of oxide glasses*. J. Am. Ceram. Soc.; 93.1 (2010): 217-220.
44. Makishima, A.; Mackenzie, J. D.: *Direct calculation of Young's modulus of glass*. J. Non-Cryst. Solids; 12.1 (1973): 35-45.
45. A. Makishima, A.; Mackenzie, J.D.: *Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass*, J. Non-Cryst. Solids; 17 (1975): 147–157.
46. ASTM C693-93 (2013), *Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
47. Andersons, J.; Joffe, R.; Hojo, M.; Ochiai, S.: *Glass fibre strength distribution determined by common experimental methods*. Compos. Sci. Technol.; 62.1 (2002): 131-145.
48. Askeland, Donald R. *Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösungen*. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 1996.
49. Gottstein, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Auflage, Springer, Berlin-Heidelberg, 2007.
50. Kurkjian, C. R.: *Mechanical properties of phosphate glasses*. J. Non-Cryst. Solids; 263 (2000): 207-212.
51. Rocherulle, J.; Ecolivet, C.; Poulain, M.; et al.: *Elastic moduli of oxynitride glasses*, J. Non-Cryst. Solids; 108 (1989): 187–193.
52. Saddeek, Y. B.; El Latif, L. A.: *Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses*. Physica B: Condens. Matter; 348.1 (2004): 475-484.
53. Private Kommunikation, Prof Dörte Stachel, 2017.

54. Private Kommunikation, Dimitri Laurent und Yves Houet, 2012.
55. Kraxner, J.; Klement, R.; Chromčíková, M.; et al.: *The effect of CaO and MgO on physical properties of MgO-CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glasses with composition close to the E-glass fibers*. Adv. Mater. Res. Trans Tech. Publications; 39 (2008): 79-82.
56. Muñoz, F.; Pritula, O.; Sedláček, J.; Rüssel, C.: *The effect of the hydrostatic pressure on the drawing process of phosphate fibres*. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. A; 47.4 (2006): 97-102.
57. Stehle, M.; R. Brückner: *Heissbruch bei Ziehvorgängen von Glasschmelzen*. Glastechn. Ber.; 54 (1981): 205-215.
58. Wallenberger, F. T.; Hicks, R. J.; Bierhals, A. T.: *Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic SiO₂-Al₂O₃-CaO compositions, structures and properties*. J. Non-Cryst. Solids; 349 (2004): 377-387.
59. Wallenberger, F. T.: *The effects of lithia and alumina on the viscosity and strength of commercial fibreglass and other glass compositions*. Eur. J. Glass Sci. Technol.; 52.4 (2011): 117-126.
60. Reben, M.; Li, H.: *Thermal stability and crystallization kinetics of MgO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses*. Int. J. Appl. Glass Sci.; 2.2 (2011): 96-107.
61. Avramov, I.; Rüssel, C.; Keding, R.: *Effect of Chemical Composition on Viscosity of Oxide Glasses*. J. Non-Cryst. Solids; 324 (2003): 29-35.
62. Fluegel, A.: *Glass viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modelling Approach*. Eur. J. Glass Sci. Technol. A; 48 (2007): 13-30.
63. Petzold, A.; Hinz, W.: *Silikatchemie: Einführung in die Grundlagen; mit 29 Tabellen*. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
64. Ferreira, E. B.; Lima, M. L.; Zanotto, E. D.: *DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems*, J. Am. Ceram. Soc.; 93.11 (2010): 3757-3763.
65. Cable, M.; Smedley, J. W.: *Liquidus Temperatures and Melting Characteristics of Some Earlier Container Glasses*, Glass Technol.; 28 (1987): 94-98.
66. Wallenberger F. T.; Smrcek, A.: *The Liquidus Temperature; Its Critical Role in Glass Manufacturing*, Int. J. Appl. Glass Sci.; 1 (2010): 151-163.
67. M. Allibert: *Slag Atlas, 2nd edition*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.
68. Frischat, G.-H.: *Reaktionen zwischen wäßrigen Lösungen und Glasoberflächen. Wissenschaftliche Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena*, VEB Kongreß- und Werbedruck Oberlungwitz, Jena, 1984.
69. Hess, P. C.; Wood, M. I.: *Aluminum coordination in metaaluminous and peralkaline silicate melts*. Contrib. Mineral. Petrol.; 81.2 (1982): 103-112.
70. Mysen, B. O.; Richet, P.: *Silicate glasses and melts: properties and structure (Vol. 10)*. Elsevier, Amsterdam, 2005.
71. Marzouk, S. Y.: *The acoustic properties of borosilicate glass affected by oxide of rare earth gadolinium*. Physica B: Condens. Matter; 405.16 (2010): 3395-3400.
72. Bridge, B.; Patel, N. D.; Waters, D. N.: *On the elastic constants and structure of the pure inorganic oxide glasses*. Phys. Stat. Sol. (a); 77.2 (1983): 655-668.
73. El-Moneim, A. A.: *Correlation between physical properties and ultrasonic relaxation parameters in transition metal tellurite glasses*. Physica B: Condensed Matter; 334.3 (2003): 234-243.
74. Poe, B.; McMillan, P. F.; Angell, C. A.; Sato, R. K.: *Al and Si coordination in SiO₂-Al₂O₃ glasses and liquids: a study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations*. Chem. Geol.; 96 (1992): 333-349.
75. Thompson, L.M.; Stebbins, J. F.: *Non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in metaluminous and peraluminous calcium and potassium aluminosilicate glasses: High-resolution ¹⁷O and ²⁷Al MAS NMR results*, Am. Mineral.; 96 (2011): 841-853.
76. Gawronski, A.: *Gläser und Glaskeramiken aus dem MgO/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂-System*. Dissertationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2014.
77. Wallenberger, F. T.; Hicks, R. J.; Bierhals, A. T.: *Effect of oxides on decreasing melt viscosity and energy demand of E-glass*. Am. Ceram. Soc. Bull.; 85.2 (2006): 38-41.
78. Kauzmann, W.: *The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures*. Chem. Rev.; 43.2 (1948): 219-256.

79. Brett M.A.; Abel M.; Mauro, J.C.; et al.: *Liquidus surface of MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-forming systems*. J. Non-Cryst. Solids; 363 (2013): 39–45.
80. Jung, I.-H.: *Overview of the Applications of Thermodynamic Databases to Steelmaking Processes*. Calphad; 34 (2010): 332–362.
81. Priven, A.I.: *General Method for Calculating the Properties of Oxide Glasses and Glass Forming Melts from their Composition and Temperature*. Glass Technol.; 45 (2004): 244–254.
82. Mills, K. C.; Yuan, L.; Jones, R. T.: *Estimating the Physical Properties of Slags*. J. S. Afr. Inst. Min. Metall.; 111 (2011): 649–658.
83. Gan, L.; Lai, C.: *A General Viscosity Model for Molten Blast Furnace Slag*. Metall. Mater. Trans. B; 45 (2014): 875–888.
84. Zhang, G.-H.; Chou, K.-C.; Mills, K.: *Modelling Viscosities of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ Molten Slags*,” ISIJ Int.; 52 (2012): 355–362.
85. Gentile, A. L.; Foster, W. R.: *Calcium hexaluminate and its stability relations in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂*. J. Am. Ceram. Soc.; 46.2 (1963): 74–76.
86. Berman, R. G.: *A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system CaO–Al₂O₃–SiO₂*. Geochim. Cosmochim. Acta; 48.4 (1984): 661–678.
87. Eriksson, G.; Pelton, A. D.: *Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO–Al₂O₃, Al₂O₃–SiO₂ and CaO–Al₂O₃–SiO₂ Systems*. Metall. Trans. B; 24 (1993): 807–815.
88. Koch, K.; Trömel, G.; Heinz, G.: *Das Zustandsdiagramm Al₂O₃–CaO–MgO–SiO₂ in Polythermischer Darstellung*. Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch.; 99 (1975): 57–62.
89. ASTM C829-81(2015), *Standard Practices for Measurement of Liquidus Temperature of Glass by the Gradient Furnace Method*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
90. Shelby, J. E.: *Introduction to Glass Science and Technology*. 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
91. Marton, L.; Suddeth, J. A.: *High Vacuum Temperature Gradient Furnace*. Rev. Sci. Instrum.; 29.5 (1958): 440–441.
92. Patschger, M.; Wisniewski, W.; Rüssel, C.: *Piezoelectric glass-ceramics produced via oriented growth of Sr₂TiSi₂O₈ fresnoite: thermal annealing of surface modified quenched glasses*. Cryst. Eng. Comm.; 14.21 (2012): 7368–7373.
93. DeGuire, M.; Brown, S. D.: *Dependence of Young’s modulus on volume and structure in alkali silicate and alkali aluminosilicate glasses*. J. Am. Ceram. Soc.; 67 (1984): 270–273.
94. Doweidar H.: *Density–structure correlations in Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses*. J. Non- Cryst. Solids; 240 (1998): 55–65.
95. Pauling, L.: *Nature of Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals*, 3. Auflage. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
96. Bocker C.: *Untersuchungen zur Nanokristallisation von BaF₂ aus einem Oxyfluoridglas*. Dissertationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Thulb Jena (2010).
97. Lin, C.-C.; Liu, L.-G.: *Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses*. Phys. Chem. Miner.; 33(2006): 332–346.
98. Greaves, G. N.; Greer, A. L.; Lakes, R. S.; Rouxel, T.: *Poisson’s ratio and modern materials*. Nature materials; 10.11 (2011): 823–837.
99. Rouxel, T.: *Elastic properties and short-to medium range order in glasses*. J. Am. Ceram. Soc.: 90 (2007): 3019–3039.
100. Deriano, S.; Rouxel, T.; Lefloch, M.; Beuneu, B.: *Structure and mechanical properties of alkali–alkaline earth–silicate glasses*, Phys Chem. Glass; 45 (2004): 37–44.
101. Petkov, V.; Billinge, S. J. L.; Shastri, S. D.; Himmel, B.: *Polyhedral units and network connectivity in calcium aluminosilicate glasses from high-energy X-ray diffraction*. Phys. Rev. Lett.; 85.16 (2000): 3436.
102. Poole, J. P.: *Low-Temperature Viscosity of Alkali Silicate Glasses*. J. Am. Ceram. Soc.; 32.7 (1949): 230–233.
103. Hasse, S.: *Giesserei-Lexikon, Ausgabe 2008, 19. Auflage*. Fachverlag Schiele & Schoen, Berlin, 2007.

104. Lee, H. G.: *Chemical thermodynamics for metals and materials*. Imperial College press, London, 1999.
105. Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F.: *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1969.
106. Cameron, M.; Papike, J. J.: *Structural and chemical variations in pyroxenes*. Am. Mineral.; 66.1-2 (1981): 1-50.
107. Okrusch, M.; Matthes, S.: *Mineralogie: eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013.
108. Li, Y.: *A relationship between glass-forming ability and reduced glass transition temperature near eutectic composition*. Mater. Trans.; 42.4 (2001): 556-561.
109. Wang, J.; Cheng, J.-S.; Deng, Z.-I.: *Effect of alkali metal oxides on viscosity and crystallization of the MgO–Al₂O₃–SiO₂ glasses*. Phys B; 415 (2013): 34–37.
110. Sasek, L.; Houser, M.: *Applications of mathematico-statistical methods in silicate research, 3. Determination of the relations of computing the temperature dependence of surface tension and chemical composition in the field of sheet and container glass*. Silicaty; 17 (1973): 207–217.
111. Beerkens, R. G.; Conradt, R.: *Round robin test on liquidus temperature of soda-lime–magnesia–silica float glass samples*. Eur. J. Glass Sci. Technol. A; 49.5 (2008): 205-212.
112. Van Dooren, A. A.; Müller, B. W.: *Effects of heating rate and particle size on temperatures and specific enthalpies in quantitative differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 54.1 (1982): 115-129.
113. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R.: *Introduction to ceramics. 2nd edition*. Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1960.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BO/T	Anzahl der Sauerstoffbrückenbindungen je Tetraeder B ridging O xygens per T etrahedron
CAS	C alciumoxid- A luminiumoxid- S iliciumdioxid
CMAS	C alciumoxid- M agnesiumoxid- A luminiumoxid- S iliciumdioxid
DTA	D ifferenz- T hermo- A nalys
E-Modul	E lastizitäts m odul
GFK	G lasfaserverstärkter K unststoff
NBO	Sauerstofftrennstelle (N on- B ridging- O xygen)
NWB	N etzwerk b ildner
NWW	N etzwerk w andler
T ₃	Faserziehtemperatur bei 10 ³ dPa*s
T _g	Glastransformationstemperatur
T _{Liq}	L iquidustemperatur
ΔT	Abstand zwischen Faserziehtemperatur T ₃ und Liquidustemperatur T _{Liq}

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 Zugfestigkeit von Glasfasern in Abhängigkeit von Faserdurchmesser. Nach Griffith 1920 [16]	5
Abbildung 2 Ternäres Phasendiagramm $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; entnommen aus [67]	17
Abbildung 3 Quaternäre Phasendiagramme des $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - Systems mit Festgehalten von a) 10 ma% bzw. b) 15 ma% Al_2O_3 ; entnommen aus [67]	18
Abbildung 4 Theoretische Glaszusammensetzungen des Eutektikums im CAS-System, Vergrößerter Ausschnitt des Phasendiagrammes	19
Abbildung 5 Binäres Eutektikum aus Komponenten A und B	21
Abbildung 6 Schema eines Gradientenofens: (1) Platinboot mit Glaskeramik auf Korund-Unterlage, (2) Ofenklappe, (3) Heizspirale, (4) Thermoelemente zur Temperaturkontrolle	22
Abbildung 7 Gradientenofen und zwei Platinschiffchen mit Glaskeramik	22
Abbildung 8 Einfluss der Temperatur auf Keimbildungs- und Kristallwachstumsrate bei Glasschmelzen; nach Shelby [90]	24
Abbildung 9 Dichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Pfeile geben die Richtung der jeweils steigenden Oxidgehalte an.	109
Abbildung 10 Packungsdichte als Funktion der Zahl der brückenbildenden Sauerstoffe je Tetraeder (BO/T) von CAS und CMAS-Gläsern	114
Abbildung 11 Packungsdichte in Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von CAS und CMAS-Gläsern	115
Abbildung 12 Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur von Gläsern der CAS- und CMAS-Reihe	118
Abbildung 13 Die Liquidustemperaturen der CAS-Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Phasengrenzen nach Gentile & Foster [85] sind mit schwarzen Linien dargestellt.	121
Abbildung 14 Zusammenhang zwischen Liquidus- und Faserziehtemperatur	123
Abbildung 15 Schmelztemperaturen einer Glasprobe in Abhängigkeit von der Aufheizrate	134
Abbildung 16 DTA-Kurven von Glas 8 - bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen getempert	138
Abbildung 17 Liquidustemperaturen mittels Gradientenofen und DTA im Vergleich	139
Abbildung 18 Lichtmikroskopaufnahme mit gekreuzten Polarisationsfiltern von Glasprobe 8 nach 20 h bei 1220 °C	140

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 Industrielle Glasfaserzusammensetzungen [ma%] und deren Eigenschaften, entnommen aus [21, 31]	7
Tabelle 2 Zusammensetzung der eutektischen Glaszusammensetzung in ma% im CAS-System und deren Liquidustemperaturen mit Referenzen	20
Tabelle 3 Dichtevergleich bei ähnlichen NWW-Gehalten	111
Tabelle 4 Änderung der Faserzieh- und Liquidustemperatur bei Substitution von 1,5 ma% SiO ₂ durch 1,5 ma% Metalloxid.....	126
Tabelle 5 Typische Glasfaserzusammensetzungen [ma%] und deren Eigenschaften. Entnommen aus [21, 31] im Vergleich mit den untersuchten Versuchsreihen.....	128
Tabelle 6 Zusammenfassung: Einfluss der Oxide auf die Eigenschaften: + angestrebter Effekt, - ungünstige Folge,	129
Tabelle 7 Ausgewählte Glaszusammensetzungen für die Anwendung als Verstärkungsglasfaser ...	131
Tabelle 8 Bestimmung der Liquidustemperaturen von 17 CMAS-Gläsern (siehe Publikation 6) mittels Gradientenofen	132
Tabelle 9 Offset-Verschiebung bei Messung von Kompaktproben	134
Tabelle 10 Einfluss der Korngröße des Pulvers auf den Offset	136
Tabelle 11 Schmelztemperaturen von Testgläsern nach Wärmebehandlung mit unterschiedlichen Temperaturen	137
Tabelle 12 Reproduzierbarkeit der DTA-Methode	139

PUBLIKATIONEN

1. U. Veit, Y. Houet, D. Laurent, C. Rüssel: ***Liquidus temperatures of calcium magnesium aluminosilicate glass-forming compositions determined via gradient furnace and from the melting peak by differential thermal analysis.*** Thermochemica Acta, 618 (2015) 1-15. DOI <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.033>
2. U. Veit, C. Rüssel: ***Density and Young's Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂-system.*** Ceramics International, 42.5 (2016) 5810-5822. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.123>
3. U. Veit, Y. Houet, D. Laurent, C. Rüssel: ***Viscosity and Liquidus Temperature of Ternary Glasses Close to the Eutectic Composition in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ System.*** International Journal of Applied Glass Science, 7.3 (2016) 295–309. DOI <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12191>
4. U. Veit, C. Rüssel: ***Density of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂-system—modeling vs measurement.*** International Journal of Applied Glass Science, 8.3 (2017) 301-312. DOI <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12263>
5. U. Veit, C. Rüssel: ***Elastic properties of quaternary glasses in the MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ system: modelling versus measurement.*** Journal of Materials Science, 52.13 (2017) 159-8175. DOI [10.1007/s10853-017-1023-8](https://doi.org/10.1007/s10853-017-1023-8)
6. U. Veit, C. Rüssel: ***Viscosity and liquidus temperature of quaternary glasses close to an eutectic composition in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system.*** Journal of Materials Science, 52.13 (2017) 8280-8292. DOI <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1044-3>

DANKSAGUNG

Schreiben musste ich diese Arbeit zwar allein, doch an ihrem guten Gelingen waren jede Menge mir nahestehende Menschen auf die eine oder andere Weise beteiligt. Dafür gebührt ihnen mein Dank. Zu besonderem Dank bin ich meinen Professoren verpflichtet. Ohne die Möglichkeit zur Promotion am Otto-Schott-Institut für Materialforschung bei der Arbeitsgruppe Rüssel würde diese Arbeit nicht existieren. Neben **Professor Rüssels** wertvollen akademischen Ratschlägen aus seinem reichen Erfahrungsschatz und der stetigen Betreuung gab er mir auch stets die Möglichkeit, eigene Ideen umzusetzen. Vielen Dank für die Erststellung des Erstgutachtens. Doch auch **Professorin Stachel** möchte ich von Herzen danken. Sie hat mich auf meinem gesamten akademischen Weg begleitet und war diejenige, die welche die Idee der Promotion überhaupt erst hatte. Ohne sie hätte ich diesen Lebensweg nicht weiter verfolgt. Vielen Dank für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Außerdem bedanke ich mich recht herzlich bei **Yves Houet** und **Dimitri Laurent**, welche aus dieser Arbeit ein industrienahes Werk machten. Die Einblicke in die Firma 3B sind unbezahlbar. Ihre Anregungen und Vorschläge während unserer Zusammenarbeit haben mich immer motiviert. Auch die Messungen, die **Vincent** für mich machte, haben mir sehr geholfen.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts für Materialforschung, die mich in den letzten Jahren unterstützt haben. Gesondert herausstellen möchte ich Herrn **Thomas Kittel** für die beständige Unterstützung in Fragen der Glastechnologie und Mikroskopieuntersuchungen, Frau **Möller** und Herrn **Weiß**, die unzählige Proben für mich präpariert haben, sowie Herrn **Güttler**, Frau **Ebbinghaus**, **Christian** und seiner Frau **Katrin** für die Dilatometrie-, DTA- und Viskosimetrie-Messungen. Ebenso bin ich **Corinna** und **Hacki** für wertvolle Tipps im Umgang mit Arbeitskollegen und die Auswahl „guter“ Gesprächszeiten sehr dankbar. Im Speziellen möchte ich mich bei meinen Laborkollegen, dem Fight (Veit?)-Club bedanken: **Antje, Martina, und Mirko**. Ihr seid spitze. Vielen Dank fürs Zuhören, das Essen und die guten Tipps für alle Lebenslagen.

Ich danke auch dem Zweifler, der mich so auf seine Art motivierte, immer weiter zu machen, es ihm zu zeigen! und endlich fertig zu werden.

Eine besondere Stellung in jeglicher Hinsicht nimmt **meine Familie** ein. Ohne ihre liebevolle Fürsorge (für mich und meine Kinder, damit ich beruhigt arbeiten konnte), wäre diese Arbeit nicht zu dem Werk geworden (und vor allem nicht in der Zeit), welches sie heute ist. Eure Hilfe bedeutet mir mehr, als ich es ausdrücken kann. Das war schon immer so und beschränkt sich nicht nur auf die Dissertation. Dafür bin ich auf ewig dankbar.

ERKLÄRUNG ZU DEN EIGENANTEILEN

Für alle in dieser kumulativen Dissertation verwendeten Manuskripte liegen die notwendigen Genehmigungen der Verlage („Reprint permissions“) für die Zweitpublikation vor.

Die Co- Autoren der in dieser kumulativen Dissertation verwendeten Manuskripte sind sowohl über die Nutzung, als auch über die oben angegebenen Eigenanteile der weiteren Doktoranden/Doktorandinnen als Koautoren an den Publikationen und Zweitpublikationsrechten bei einer kumulativen Dissertation informiert und stimmen dem zu.

Name des Promovenden/der Promovendin

Ort, Datum

Unterschrift

Einverständniserklärung des Betreuers

Ich bin mit der Abfassung der Dissertation als publikationsbasiert, d.h. kumulativ, einverstanden und bestätige die vorstehenden Angaben. Eine entsprechend begründete Befürwortung mit Angabe des wissenschaftlichen Anteils des Doktoranden/der Doktorandin an den verwendeten Publikationen werde ich parallel an den Rat der Fakultät der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät richten.

Prof. Dr. Christian Rüssel

Name des Betreuers

Ort, Datum

Unterschrift

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift